

## PATENT COOPERATION TREATY

PCT

## NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Commissioner  
 US Department of Commerce  
 United States Patent and Trademark  
 Office, PCT  
 2011 South Clark Place Room  
 CP2/5C24  
 Arlington, VA 22202  
 ETATS-UNIS D'AMERIQUE  
 in its capacity as elected Office

<b>Date of mailing</b> (day/month/year) 03 November 2000 (03.11.00)	
<b>International application No.</b> PCT/EP00/02455	<b>Applicant's or agent's file reference</b> CEL 1999/WOO3
<b>International filing date</b> (day/month/year) 21 March 2000 (21.03.00)	<b>Priority date</b> (day/month/year) 27 March 1999 (27.03.99)
<b>Applicant</b> HAGEMEYER, Alfred et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:

11 October 2000 (11.10.00)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was  
☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Authorized officer Zakaria EL KHODARY Telephone No.: (41-22) 338.83.38
---	--

# VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

## PCT

### INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts <b>CEL1999/W003</b>	<b>WEITERES VORGEHEN</b>	siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5
Internationales Aktenzeichen <b>PCT/EP 00/ 02455</b>	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) <b>21/03/2000</b>	(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) <b>27/03/1999</b>
Anmelder  <b>CELANESE CHEMICALS EUROPE GMBH</b>		

Dieser internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 3 Blätter.

☒ Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

#### 1. Grundlage des Berichts

- a. Hinsichtlich der **Sprache** ist die internationale Recherche auf der Grundlage der internationalen Anmeldung in der Sprache durchgeführt worden, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

☐ Die internationale Recherche ist auf der Grundlage einer bei der Behörde eingereichten Übersetzung der internationalen Anmeldung (Regel 23.1 b)) durchgeführt worden.

- b. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale Recherche auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das

☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.

☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.

☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfaßten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

2. ☐ Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen (siehe Feld I).

3. ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung (siehe Feld II).

#### 4. Hinsichtlich der Bezeichnung der Erfindung

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:

#### 5. Hinsichtlich der Zusammenfassung

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Behörde innerhalb eines Monats Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.

6. Folgende Abbildung der Zeichnungen ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen: Abb. Nr. \_\_\_\_\_

☐ wie vom Anmelder vorgeschlagen

☐ weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.

☐ weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.

☒ keine der Abb.

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 B01J23/58 C07C67/055

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 B01J C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 723 810 A (DEGUSSA) 31. Juli 1996 (1996-07-31) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument ---	1-23
X	EP 0 839 793 A (BP CHEM INT LTD) 6. Mai 1998 (1998-05-06) in der Anmeldung erwähnt Seite 3, Zeile 10 -Seite 4, Zeile 18 ---	1-23
X	EP 0 672 453 A (STANDARD OIL CO OHIO) 20. September 1995 (1995-09-20) das ganze Dokument ---	1-6, 8-11,23
	--- -/--	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

13. Juni 2000

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

20/06/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Zuurdeeg, B

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 565 952 A (HOECHST AG) 20. Oktober 1993 (1993-10-20) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1-18 Beispiele 1-3 -----	1-3, 5, 6, 8-11, 23

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/02455

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0723810	A	31-07-1996	DE 19501891 C	26-09-1996
			JP 8318159 A	03-12-1996
			US 5808136 A	15-09-1998
EP 0839793	A	06-05-1998	CA 2219966 A	04-05-1998
			CN 1184808 A	17-06-1998
			JP 10139727 A	26-05-1998
			NO 975057 A	05-05-1998
			NZ 329092 A	26-01-1998
			SG 63770 A	30-03-1999
			US 5990344 A	23-11-1999
EP 0672453	A	20-09-1995	US 5466652 A	14-11-1995
			US 5591688 A	07-01-1997
			BR 9500736 A	31-10-1995
			CA 2143042 A	23-08-1995
			CN 1112460 A	29-11-1995
			EP 0949000 A	13-10-1999
			FI 950819 A	23-08-1995
			JP 8038900 A	13-02-1996
			NO 950645 A	23-08-1995
			NZ 270546 A	20-12-1996
			SG 47363 A	17-04-1998
			ZA 9501441 A	21-08-1996
EP 0565952	A	20-10-1993	AT 142535 T	15-09-1996
			AU 3677993 A	14-10-1993
			BR 9301467 A	13-10-1993
			CA 2093610 A	09-10-1993
			DE 59303704 D	17-10-1996
			DK 565952 T	24-02-1997
			ES 2093874 T	01-01-1997
			FI 931556 A	09-10-1993
			JP 6007676 A	18-01-1994
			MX 9301994 A	30-06-1994
			NO 931319 A	11-10-1993
			NZ 247368 A	26-07-1995
			US 5422329 A	06-06-1995
			US 5476963 A	19-12-1995

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inter. Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/02455

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 B01J23/58 C07C67/055

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 B01J C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff genorende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 723 810 A (DEGUSSA) 31. Juli 1996 (1996-07-31) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-23
X	EP 0 839 793 A (BP CHEM INT LTD) 6. Mai 1998 (1998-05-06) in der Anmeldung erwähnt Seite 3, Zeile 10 -Seite 4, Zeile 18	1-23
X	EP 0 672 453 A (STANDARD OIL CO OHIO) 20. September 1995 (1995-09-20) das ganze Dokument	1-6, 8-11,23

-/--

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theone angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist

\*G\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

13. Juni 2000

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

20/06/2000

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Zuurdeeg, B

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inter. Aktenzeichen

PCT/EP 00/02455

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	<p>EP 0 565 952 A (HOECHST AG)  20. Oktober 1993 (1993-10-20)  in der Anmeldung erwähnt  Ansprüche 1-18  Beispiele 1-3</p>	<p>1-3, 5, 6,  8-11, 23</p>

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/02455

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0723810 A	31-07-1996	DE 19501891 C	26-09-1996
		JP 8318159 A	03-12-1996
		US 5808136 A	15-09-1998
EP 0839793 A	06-05-1998	CA 2219966 A	04-05-1998
		CN 1184808 A	17-06-1998
		JP 10139727 A	26-05-1998
		NO 975057 A	05-05-1998
		NZ 329092 A	26-01-1998
		SG 63770 A	30-03-1999
		US 5990344 A	23-11-1999
EP 0672453 A	20-09-1995	US 5466652 A	14-11-1995
		US 5591688 A	07-01-1997
		BR 9500736 A	31-10-1995
		CA 2143042 A	23-08-1995
		CN 1112460 A	29-11-1995
		EP 0949000 A	13-10-1999
		FI 950819 A	23-08-1995
		JP 8038900 A	13-02-1996
		NO 950645 A	23-08-1995
		NZ 270546 A	20-12-1996
		SG 47363 A	17-04-1998
		ZA 9501441 A	21-08-1996
EP 0565952 A	20-10-1993	AT 142535 T	15-09-1996
		AU 3677993 A	14-10-1993
		BR 9301467 A	13-10-1993
		CA 2093610 A	09-10-1993
		DE 59303704 D	17-10-1996
		DK 565952 T	24-02-1997
		ES 2093874 T	01-01-1997
		FI 931556 A	09-10-1993
		JP 6007676 A	18-01-1994
		MX 9301994 A	30-06-1994
		NO 931319 A	11-10-1993
		NZ 247368 A	26-07-1995
		US 5422329 A	06-06-1995
		US 5476963 A	19-12-1995



Translation  
09/937524

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

9

Applicant's or agent's file reference CEL 1999/WOO3	<b>FOR FURTHER ACTION</b> See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/EP00/02455	International filing date (day/month/year) 21 March 2000 (21.03.00)	Priority date (day/month/year) 27 March 1999 (27.03.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC B01J 23/58,		
Applicant CELANESE CHEMICALS EUROPE GMBH		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.
2. This REPORT consists of a total of 4 sheets, including this cover sheet.

☒ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of 3 sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I ☒ Basis of the report
- II ☐ Priority
- III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV ☐ Lack of unity of invention
- V ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI ☐ Certain documents cited
- VII ☐ Certain defects in the international application
- VIII ☐ Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 11 October 2000 (11.10.00)	Date of completion of this report 13 July 2001 (13.07.2001)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Faxsimile No.	Telephone No.

# INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP00/02455

## I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of *(Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.)*:

☒ the international application as originally filed.

☒ the description, pages 1-26, as originally filed,  
pages \_\_\_\_\_, filed with the demand,  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_,  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_.

☒ the claims, Nos. \_\_\_\_\_, as originally filed,  
Nos. \_\_\_\_\_, as amended under Article 19,  
Nos. \_\_\_\_\_, filed with the demand,  
Nos. 1-15, filed with the letter of 12 March 2001 (12.03.2001),  
Nos. \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_.

☐ the drawings, sheets/fig \_\_\_\_\_, as originally filed,  
sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the demand,  
sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_,  
sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_.

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

☐ the description, pages \_\_\_\_\_

☐ the claims, Nos. \_\_\_\_\_

☐ the drawings, sheets/fig \_\_\_\_\_

3. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:

# INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.  
PCT/EP 00/02455

## V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

### 1. Statement

Novelty (N)	Claims		YES
	Claims	1-15	NO
Inventive step (IS)	Claims		YES
	Claims	1-15	NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-15	YES
	Claims		NO

### 2. Citations and explanations

#### 1. NOVELTY

Document EP-A-0 839 793 (see page 5, lines 14-19; page 4, lines 11-13 and 16-18; page 3, lines 10-11, in particular the term "titania"; Claim 10 and Fig. 1) represents the closest prior art and describes a method for producing catalysts based on titanium substrates. The thus obtained catalysts contain Pd and also alkali salts and other elements (see Example 1, Au, Pd, K). A step (b) (see page 4, lines 9-15) involving a reduction in the temperature range of 100 to 500°C is part of that production method.

Consequently, the above-mentioned document is prejudicial to the novelty of the claimed method (subject matter of Claims 8-15) and of the claimed product (subject matter of Claims 1-7).

#### 2. INVENTIVE STEP

The description does not mention anywhere a distinguishing technical feature which contributes to the solution of a technical problem, in comparison with the closest prior art.

**INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT**

International application No.

PCT/EP 00/02455

Distinguishing technical features which do not contribute to solve a technical problem cannot be considered inventive because they represent obvious modifications of the prior art.

The claimed subject matter (Claims 1-15) is therefore not inventive.

# PCT

## ANTRAG

Der Unterzeichnete beantragt, daß die vorliegende internationale Anmeldung nach dem Vertrag über die internationale Zusammenarbeit auf dem Gebiet des Patentwesens behandelt wird.

Vom Anmeldeamt auszufüllen	
PCT/EP 0 0 / 0 2 4 5 5	
Internationales Aktenzeichen	
21 MAR 2000	(21. 03. 2000)
Internationales Anmeldedatum	
EUROPEAN PATENT OFFICE PCT INTERNATIONAL APPLICATION	
Name des Anmeldeamts und "PCT International Application"	
Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts (falls gewünscht) (max. 12 Zeichen)	
CEL1999/W003	

### Feld Nr. I BEZEICHNUNG DER ERFINDUNG

Katalysator für die Gasphasenoxidation von Ethylen und Essigsäure zu Vinylacetat, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung

### Feld Nr. II ANMELDER

Name und Anschrift: (Familienname, Vorname; bei juristischen Personen vollständige amtliche Bezeichnung. Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Name des Staats anzugeben. Der in diesem Feld in der Anschrift angegebene Staat ist der Staat des Sitzes oder Wohnsitzes des Anmelders, sofern nachstehend kein Staat des Sitzes oder Wohnsitzes angegeben ist.)

Celanese Chemicals Europe GmbH  
Lurgiallee 14  
D-60439 Frankfurt  
[Bundesrepublik] Deutschland

☐ Diese Person ist gleichzeitig Erfinder

Telefonnr.:  
069-305-13300

Telefaxnr.:  
069-309179

Fernschreibnr.:

Staatsangehörigkeit (Staat): DE

Sitz oder Wohnsitz (Staat): DE

Diese Person ist Anmelder für folgende Staaten:

☐ alle Bestimmungsstaaten

☒ alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme der Vereinigten Staaten von Amerika

☐ nur die Vereinigten Staaten von Amerika

☐ die im Zusatzfeld angegebenen Staaten

### Feld Nr. III WEITERE ANMELDER UND/ODER (WEITERE) ERFINDER

Name und Anschrift: (Familienname, Vorname; bei juristischen Personen vollständige amtliche Bezeichnung. Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Name des Staats anzugeben. Der in diesem Feld in der Anschrift angegebene Staat ist der Staat des Sitzes oder Wohnsitzes des Anmelders, sofern nachstehend kein Staat des Sitzes oder Wohnsitzes angegeben ist.)

HAGEMEYER, Alfred  
655 S. Fair Oaks Avenue  
Apt J-302  
Sunnyvale, CA 94086  
Vereinigte Staaten von Amerika

Diese Person ist:

☐ nur Anmelder

☒ Anmelder und Erfinder

☐ nur Erfinder (Wird dieses Kästchen angekreuzt, so sind die nachstehenden Angaben nicht nötig.)

Staatsangehörigkeit (Staat): DE

Sitz oder Wohnsitz (Staat): US

Diese Person ist Anmelder für folgende Staaten:

☐ alle Bestimmungsstaaten

☐ alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme der Vereinigten Staaten von Amerika

☒ nur die Vereinigten Staaten von Amerika

☐ die im Zusatzfeld angegebenen Staaten

☒ Weitere Anmelder und/oder (weitere) Erfinder sind auf einem Fortsetzungsblatt angegeben.

### Feld Nr. IV ANWALT ODER GEMEINSAMER VERTRETER; ODER ZUSTELLANSCHRIFT

Die folgende Person wird hiermit bestellt/ist bestellt worden, um für den (die) Anmelder vor den zuständigen internationalen Behörden in folgender Eigenschaft zu handeln als:

☐ Anwalt

☐ gemeinsamer Vertreter

Name und Anschrift: (Familienname, Vorname; bei juristischen Personen vollständige amtliche Bezeichnung. Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Name des Staats anzugeben.)

Celanese Chemicals Europe GmbH  
Werk Ruhrchemie  
Patentreferat  
D-46128 Oberhausen  
[Bundesrepublik] Deutschland

Telefonnr.:  
0208-693-2276

Telefaxnr.:  
0208-693-2920

Fernschreibnr.:

☒ Zustellanschrift: Dieses Kästchen ist anzukreuzen, wenn kein Anwalt oder gemeinsamer Vertreter bestellt ist und statt dessen im obigen Feld eine spezielle Zustellanschrift angegeben ist.

## Fortsetzung von Feld Nr. III WEITERE ANMELDER UND/ODER (WEITERE) ERFINDER

Wird keines der folgenden Felder benutzt, so sollte dieses Blatt dem Antrag nicht beigelegt werden.

Name und Anschrift: (Familienname, Vorname; bei juristischen Personen vollständige amtliche Bezeichnung. Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Name des Staats anzugeben. Der in diesem Feld in der Anschrift angegebene Staat ist der Staat des Sitzes oder Wohnsitzes des Anmelders, sofern nachstehend kein Staat des Sitzes oder Wohnsitzes angegeben ist.)

WERNER, Harald  
Victor-Achard-Str. 14a  
D-61350 Bad Homburg  
~~Bundesrepublik~~ Deutschland

Diese Person ist:

- ☐ nur Anmelder  
☒ Anmelder und Erfinder  
☐ nur Erfinder (Wird dieses Kästchen angekreuzt, so sind die nachstehenden Angaben nicht nötig.)

Staatsangehörigkeit (Staat): DE

Sitz oder Wohnsitz (Staat): DE

Diese Person ist Anmelder für folgende Staaten:

- ☐ alle Bestimmungsstaaten ☐ alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme der Vereinigten Staaten von Amerika ☒ nur die Vereinigten Staaten von Amerika ☐ die im Zusatzfeld angegebenen Staaten

Name und Anschrift: (Familienname, Vorname; bei juristischen Personen vollständige amtliche Bezeichnung. Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Name des Staats anzugeben. Der in diesem Feld in der Anschrift angegebene Staat ist der Staat des Sitzes oder Wohnsitzes des Anmelders, sofern nachstehend kein Staat des Sitzes oder Wohnsitzes angegeben ist.)

DINGERDISSEN, Uwe  
Linné-Weg 1  
D-64342 Seeheim-Jugenheim  
~~Bundesrepublik~~ Deutschland

Diese Person ist:

- ☐ nur Anmelder  
☒ Anmelder und Erfinder  
☐ nur Erfinder (Wird dieses Kästchen angekreuzt, so sind die nachstehenden Angaben nicht nötig.)

Staatsangehörigkeit (Staat): DE

Sitz oder Wohnsitz (Staat): DE

Diese Person ist Anmelder für folgende Staaten:

- ☐ alle Bestimmungsstaaten ☐ alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme der Vereinigten Staaten von Amerika ☒ nur die Vereinigten Staaten von Amerika ☐ die im Zusatzfeld angegebenen Staaten

Name und Anschrift: (Familienname, Vorname; bei juristischen Personen vollständige amtliche Bezeichnung. Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Name des Staats anzugeben. Der in diesem Feld in der Anschrift angegebene Staat ist der Staat des Sitzes oder Wohnsitzes des Anmelders, sofern nachstehend kein Staat des Sitzes oder Wohnsitzes angegeben ist.)

KÜHLEIN, Klaus  
Fasanenstraße 41  
D-65779 Kelkheim  
~~Bundesrepublik~~ Deutschland

Diese Person ist:

- ☐ nur Anmelder  
☒ Anmelder und Erfinder  
☐ nur Erfinder (Wird dieses Kästchen angekreuzt, so sind die nachstehenden Angaben nicht nötig.)

Staatsangehörigkeit (Staat): DE

Sitz oder Wohnsitz (Staat): DE

Diese Person ist Anmelder für folgende Staaten:

- ☐ alle Bestimmungsstaaten ☐ alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme der Vereinigten Staaten von Amerika ☒ nur die Vereinigten Staaten von Amerika ☐ die im Zusatzfeld angegebenen Staaten

Name und Anschrift: (Familienname, Vorname; bei juristischen Personen vollständige amtliche Bezeichnung. Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Name des Staats anzugeben. Der in diesem Feld in der Anschrift angegebene Staat ist der Staat des Sitzes oder Wohnsitzes des Anmelders, sofern nachstehend kein Staat des Sitzes oder Wohnsitzes angegeben ist.)

DAMBECK, Günter  
Sackgasse 9  
D-65618 Selters  
~~Bundesrepublik~~ Deutschland

Diese Person ist:

- ☐ nur Anmelder  
☒ Anmelder und Erfinder  
☐ nur Erfinder (Wird dieses Kästchen angekreuzt, so sind die nachstehenden Angaben nicht nötig.)

Staatsangehörigkeit (Staat): DE

Sitz oder Wohnsitz (Staat): DE

Diese Person ist Anmelder für folgende Staaten:

- ☐ alle Bestimmungsstaaten ☐ alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme der Vereinigten Staaten von Amerika ☒ nur die Vereinigten Staaten von Amerika ☐ die im Zusatzfeld angegebenen Staaten

☒ Weitere Anmelder und/oder (weitere) Erfinder sind auf einem zusätzlichen Fortsetzungsblatt angegeben.

## Fortsetzung von Feld Nr. III WEITERE ANMELDER UND/ODER (WEITERE) ERFINDER

*Wird keines der folgenden Felder benutzt, so sollte dieses Blatt dem Antrag nicht beigelegt werden.*

Name und Anschrift: (Familienname, Vorname; bei juristischen Personen vollständige amtliche Bezeichnung. Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Name des Staats anzugeben. Der in diesem Feld in der Anschrift angegebene Staat ist der Staat des Sitzes oder Wohnsitzes des Anmelders, sofern nachstehend kein Staat des Sitzes oder Wohnsitzes angegeben ist.)

GEIß, Gerhardt  
An der Untermühle 2  
D-65835 Liederbach  
~~Bundesrepublik~~ Deutschland

Diese Person ist:

☐ nur Anmelder

☒ Anmelder und Erfinder

☐ nur Erfinder (Wird dieses Kästchen angekreuzt, so sind die nachstehenden Angaben nicht nötig.)

Staatsangehörigkeit (Staat): DE

Sitz oder Wohnsitz (Staat): DE

Diese Person ist Anmelder für folgende Staaten:

☐ alle Bestimmungsstaaten

☐ alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme der Vereinigten Staaten von Amerika

☒ nur die Vereinigten Staaten von Amerika

☐ die im Zusatzfeld angegebenen Staaten

Name und Anschrift: (Familienname, Vorname; bei juristischen Personen vollständige amtliche Bezeichnung. Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Name des Staats anzugeben. Der in diesem Feld in der Anschrift angegebene Staat ist der Staat des Sitzes oder Wohnsitzes des Anmelders, sofern nachstehend kein Staat des Sitzes oder Wohnsitzes angegeben ist.)

RUTSCH, Andrea  
Bürgermeister-Klingler-Str. 5  
D-64546 Mörfelden  
~~Bundesrepublik~~ Deutschland

Diese Person ist:

☐ nur Anmelder

☒ Anmelder und Erfinder

☐ nur Erfinder (Wird dieses Kästchen angekreuzt, so sind die nachstehenden Angaben nicht nötig.)

Staatsangehörigkeit (Staat): DE

Sitz oder Wohnsitz (Staat): DE

Diese Person ist Anmelder für folgende Staaten:

☐ alle Bestimmungsstaaten

☐ alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme der Vereinigten Staaten von Amerika

☒ nur die Vereinigten Staaten von Amerika

☐ die im Zusatzfeld angegebenen Staaten

Name und Anschrift: (Familienname, Vorname; bei juristischen Personen vollständige amtliche Bezeichnung. Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Name des Staats anzugeben. Der in diesem Feld in der Anschrift angegebene Staat ist der Staat des Sitzes oder Wohnsitzes des Anmelders, sofern nachstehend kein Staat des Sitzes oder Wohnsitzes angegeben ist.)

WEIDLICH, Stephan  
Dürkheimer Straße 37  
D-65934 Frankfurt  
~~Bundesrepublik~~ Deutschland

Diese Person ist:

☐ nur Anmelder

☒ Anmelder und Erfinder

☐ nur Erfinder (Wird dieses Kästchen angekreuzt, so sind die nachstehenden Angaben nicht nötig.)

Staatsangehörigkeit (Staat): DE

Sitz oder Wohnsitz (Staat): DE

Diese Person ist Anmelder für folgende Staaten:

☐ alle Bestimmungsstaaten

☐ alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme der Vereinigten Staaten von Amerika

☒ nur die Vereinigten Staaten von Amerika

☐ die im Zusatzfeld angegebenen Staaten

Name und Anschrift: (Familienname, Vorname; bei juristischen Personen vollständige amtliche Bezeichnung. Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Name des Staats anzugeben. Der in diesem Feld in der Anschrift angegebene Staat ist der Staat des Sitzes oder Wohnsitzes des Anmelders, sofern nachstehend kein Staat des Sitzes oder Wohnsitzes angegeben ist.)

Diese Person ist:

☐ nur Anmelder

☐ Anmelder und Erfinder

☐ nur Erfinder (Wird dieses Kästchen angekreuzt, so sind die nachstehenden Angaben nicht nötig.)

Staatsangehörigkeit (Staat):

Sitz oder Wohnsitz (Staat):

Diese Person ist Anmelder für folgende Staaten:

☐ alle Bestimmungsstaaten

☐ alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme der Vereinigten Staaten von Amerika

☐ nur die Vereinigten Staaten von Amerika

☐ die im Zusatzfeld angegebenen Staaten

☐ Weitere Anmelder und/oder (weitere) Erfinder sind auf einem zusätzlichen Fortsetzungsblatt angegeben.

**Feld Nr. V BESTIMMUNG VON STAATEN**

Die folgenden Bestimmungen nach Regel 4.9 Absatz a werden hiermit vorgenommen (bitte die entsprechenden Kästchen ankreuzen; wenigstens ein Kästchen muß angekreuzt werden):

**Regionales Patent**

- ☐ **AP ARIPO-Patent:** GH Ghana, GM Gambia, KE Kenia, LS Lesotho, MW Malawi, SD Sudan, SL Sierra Leone, SZ Swasiland, UG Uganda, ZW Simbabwe und jeder weitere Staat, der Vertragsstaat des Harare-Protokolls und des PCT ist
- ☐ **EA Eurasisches Patent:** AM Armenien, AZ Aserbaidshan, BY Belarus, KG Kirgisistan, KZ Kasachstan, MD Republik Moldau, RU Russische Föderation, TJ Tadschikistan, TM Turkmenistan und jeder weitere Staat, der Vertragsstaat des Eurasischen Patentübereinkommens und des PCT ist
- ☒ **EP Europäisches Patent:** AT Österreich, BE Belgien, CH und LI Schweiz und Liechtenstein, CY Zypern, DE Deutschland, DK Dänemark, ES Spanien, FI Finnland, FR Frankreich, GB Vereinigtes Königreich, GR Griechenland, IE Irland, IT Italien, LU Luxemburg, MC Monaco, NL Niederlande, PT Portugal, SE Schweden und jeder weitere Staat, der Vertragsstaat des Europäischen Patentübereinkommens und des PCT ist
- ☐ **OA OAPI-Patent:** BF Burkina Faso, BJ Benin, CF Zentralafrikanische Republik, CG Kongo, CI Côte d'Ivoire, CM Kamerun, GA Gabun, GN Guinea, GW Guinea-Bissau, ML Mali, MR Mauretanien, NE Niger, SN Senegal, TD Tschad, TG Togo und jeder weitere Staat, der Vertragsstaat der OAPI und des PCT ist (falls eine andere Schutzrechtsart oder ein sonstiges Verfahren gewünscht wird, bitte auf der gepunkteten Linie angeben) .....

**Nationales Patent (falls eine andere Schutzrechtsart oder ein sonstiges Verfahren gewünscht wird, bitte auf der gepunkteten Linie angeben):**

- |   |   |
|---|---|
| <input type="checkbox"/> AE Vereinigte Arabische Emirate      | <input type="checkbox"/> LR Liberia   |
| <input type="checkbox"/> AL Albanien                          | <input type="checkbox"/> LS Lesotho   |
| <input type="checkbox"/> AM Armenien                          | <input type="checkbox"/> LT Litauen   |
| <input type="checkbox"/> AT Österreich                        | <input type="checkbox"/> LU Luxemburg                                       |
| <input checked="" type="checkbox"/> AU Australien             | <input type="checkbox"/> LV Lettland  |
| <input type="checkbox"/> AZ Aserbaidshan                      | <input type="checkbox"/> MD Republik Moldau                                 |
| <input type="checkbox"/> BA Bosnien-Herzegowina               | <input type="checkbox"/> MG Madagaskar                                      |
| <input type="checkbox"/> BB Barbados                          | <input type="checkbox"/> MK Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien |
| <input type="checkbox"/> BG Bulgarien                         | <input type="checkbox"/> MN Mongolei  |
| <input checked="" type="checkbox"/> BR Brasilien              | <input type="checkbox"/> MW Malawi  |
| <input type="checkbox"/> BY Belarus                           | <input checked="" type="checkbox"/> MX Mexiko                               |
| <input checked="" type="checkbox"/> CA Kanada                 | <input checked="" type="checkbox"/> NO Norwegen                             |
| <input type="checkbox"/> CH und LI Schweiz und Liechtenstein  | <input checked="" type="checkbox"/> NZ Neuseeland                           |
| <input checked="" type="checkbox"/> CN China                  | <input checked="" type="checkbox"/> PL Polen                                |
| <input type="checkbox"/> CU Kuba                              | <input type="checkbox"/> PT Portugal  |
| <input checked="" type="checkbox"/> CZ Tschechische Republik  | <input type="checkbox"/> RO Rumänien  |
| <input type="checkbox"/> DE Deutschland                       | <input checked="" type="checkbox"/> RU Russische Föderation                 |
| <input type="checkbox"/> DK Dänemark                          | <input type="checkbox"/> SD Sudan   |
| <input type="checkbox"/> EE Estland                           | <input type="checkbox"/> SE Schweden  |
| <input type="checkbox"/> ES Spanien                           | <input checked="" type="checkbox"/> SG Singapur                             |
| <input type="checkbox"/> FI Finnland                          | <input type="checkbox"/> SI Slowenien                                       |
| <input type="checkbox"/> GB Vereinigtes Königreich            | <input type="checkbox"/> SK Slowakei  |
| <input type="checkbox"/> GD Grenada                           | <input type="checkbox"/> SL Sierra Leone                                    |
| <input type="checkbox"/> GE Georgien                          | <input type="checkbox"/> TJ Tadschikistan                                   |
| <input type="checkbox"/> GH Ghana                             | <input type="checkbox"/> TM Turkmenistan                                    |
| <input type="checkbox"/> GM Gambia                            | <input checked="" type="checkbox"/> TR Türkei                               |
| <input type="checkbox"/> HR Kroatien                          | <input checked="" type="checkbox"/> TT Trinidad und Tobago                  |
| <input type="checkbox"/> HU Ungarn                            | <input checked="" type="checkbox"/> UA Ukraine                              |
| <input checked="" type="checkbox"/> ID Indonesien             | <input type="checkbox"/> UG Uganda  |
| <input type="checkbox"/> IL Israel                            | <input checked="" type="checkbox"/> US Vereinigte Staaten von Amerika       |
| <input checked="" type="checkbox"/> IN Indien                 |   |
| <input type="checkbox"/> IS Island                            |   |
| <input checked="" type="checkbox"/> JP Japan                  | <input type="checkbox"/> UZ Usbekistan                                      |
| <input type="checkbox"/> KE Kenia                             | <input checked="" type="checkbox"/> VN Vietnam                              |
| <input type="checkbox"/> KG Kirgisistan                       | <input type="checkbox"/> YU Jugoslawien                                     |
| <input type="checkbox"/> KP Demokratische Volksrepublik Korea | <input checked="" type="checkbox"/> ZA Südafrika                            |
|   | <input type="checkbox"/> ZW Simbabwe  |
| <input checked="" type="checkbox"/> KR Republik Korea         |   |
| <input type="checkbox"/> KZ Kasachstan                        |   |
| <input type="checkbox"/> LC Saint Lucia                       |   |
| <input type="checkbox"/> LK Sri Lanka                         |   |

Kästchen für die Bestimmung von Staaten, die dem PCT nach der Veröffentlichung dieses Formblatts beigetreten sind:

- ☐ .....
- ☐ .....

**Erklärung bzgl. vorsorglicher Bestimmungen:** Zusätzlich zu den oben genannten Bestimmungen nimmt der Anmelder nach Regel 4.9 Absatz b auch alle anderen nach dem PCT zulässigen Bestimmungen vor mit Ausnahme der im Zusatzfeld genannten Bestimmungen, die von dieser Erklärung ausgenommen sind. Der Anmelder erklärt, daß diese zusätzlichen Bestimmungen unter dem Vorbehalt einer Bestätigung stehen und jede zusätzliche Bestimmung, die vor Ablauf von 15 Monaten ab dem Prioritätsdatum nicht bestätigt wurde, nach Ablauf dieser Frist als vom Anmelder zurückgenommen gilt. (Die Bestätigung einer Bestimmung erfolgt durch die Einreichung einer Mitteilung, in der diese Bestimmung angegeben wird, und die Zahlung der Bestimmungs- und der Bestätigungsgebühr. Die Bestätigung muß beim Anmeldeamt innerhalb der Frist von 15 Monaten eingehen.)



Feld Nr. VI PRIORITÄTSANSPRUCH		<input type="checkbox"/> Weitere Prioritätsansprüche sind im Zusatzfeld angegeben.		
Anmeldedatum der früheren Anmeldung (Tag/Monat/Jahr)	Aktenzeichen der früheren Anmeldung	Ist die frühere Anmeldung eine:		
		ationale Anmeldung: Staat	regionale Anmeldung: * regionales Amt	internationale Anmeldung: Anmeldeamt
Zeile (1) 27. März 1999 (27.03.1999)	199 14 066.9	DE		
Zeile (2)				
Zeile (3)				

☐ Das Anmeldeamt wird ersucht, eine beglaubigte Abschrift der oben in der (den) Zeile(n) \_\_\_\_\_ bezeichneten früheren Anmeldung(en) zu erstellen und dem internationalen Büro zu übermitteln (nur falls die frühere Anmeldung(en) bei dem Amt eingereicht worden ist(sind), das für die Zwecke dieser internationalen Anmeldung Anmeldeamt ist)

\* Falls es sich bei der früheren Anmeldung um eine ARIPO-Anmeldung handelt, so muß in dem Zusatzfeld mindestens ein Staat angegeben werden, der Mitgliedstaat der Pariser Verbandsübereinkunft zum Schutz des gewerblichen Eigentums ist und für den die frühere Anmeldung eingereicht wurde.

### Feld Nr. VII INTERNATIONALE RECHERCHENBEHÖRDE

Wahl der internationalen Recherchenbehörde (ISA)  
(falls zwei oder mehr als zwei internationale Recherchen-  
behörden für die Ausführung der internationalen Recherche  
zuständig sind, geben Sie die von Ihnen gewählte Behörde an;  
der Zweibuchstaben-Code kann benutzt werden):

ISA /

Antrag auf Nutzung der Ergebnisse einer früheren Recherche; Bezugnahme auf diese  
frühere Recherche (falls eine frühere Recherche bei der internationalen Recherchenbehörde  
beantragt oder von ihr durchgeführt worden ist):

Datum (Tag/Monat/Jahr)

Aktenzeichen

Staat (oder regionales Amt)

### Feld Nr. VIII KONTROLLISTE; EINREICHUNGSSPRACHE

Diese internationale Anmeldung enthält  
die folgende Anzahl von Blättern:

Antrag : [6] 5  
Beschreibung (ohne  
Sequenzprotokollteil) : [27] 26  
Ansprüche : 4  
Zusammenfassung : 1  
Zeichnungen : -  
Sequenzprotokollteil  
der Beschreibung : -  
Blattzahl insgesamt : [38] 36

Dieser internationalen Anmeldung liegen die nachstehend angekreuzten Unterlagen bei:

1. ☒ Blatt für die Gebührenberechnung
2. ☐ Gesonderte unterzeichnete Vollmacht
3. ☐ Kopie der allgemeinen Vollmacht; Aktenzeichen (falls vorhanden):
4. ☐ Begründung für das Fehlen einer Unterschrift
5. ☒ Prioritätsbeleg(e), in Feld Nr. VI durch  
folgende Zeilennummer gekennzeichnet:
6. ☐ Übersetzung der internationalen Anmeldung in die folgende Sprache:
7. ☐ Gesonderte Angaben zu hinterlegten Mikroorganismen oder anderem biologischen Material
8. ☐ Protokoll der Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenzen in computerlesbarer Form
9. ☐ Sonstige (einzeln auflisten):

Abbildung der Zeichnungen, die  
mit der Zusammenfassung  
veröffentlicht werden soll (Nr.):

Sprache, in der die  
internationale Anmeldung  
eingereicht wird:

### Feld Nr. IX UNTERSCHRIFT DES ANMELDERS ODER DES ANWALTS

Der Name jeder unterzeichnenden Person ist neben der Unterschrift zu wiederholen, und es ist anzugeben, sofern sich dies nicht eindeutig  
aus dem Antrag ergibt, in welcher Eigenschaft die Person unterzeichnet.

Celanese Chemicals Europe GmbH

*Dr. Krüger i.V. Dr. Szameitat*  
Dr. Krüger i.V. Dr. Szameitat

Vom Anmeldeamt auszufüllen		2. Zeichnungen <input type="checkbox"/> einge- gangen: <b>KEINE</b> <input type="checkbox"/> nicht ein- gegangen:	
1. Datum des tatsächlichen Eingangs dieser internationalen Anmeldung:	(21.03.00) 21 MAR 2000		
3. Geändertes Eingangsdatum aufgrund nachträglich, jedoch fristgerecht eingegangener Unterlagen oder Zeichnungen zur Vervollständigung dieser internationalen Anmeldung:			
4. Datum des fristgerechten Eingangs der angeforderten Richtigstellungen nach Artikel 11(2) PCT:			
5. Internationale Recherchenbehörde (falls zwei oder mehr zuständig sind):	ISA /	6. <input type="checkbox"/> Übermittlung des Recherchenexemplars bis zur Zahlung der Recherchegebühr aufgeschoben	

Vom Internationalen Büro auszufüllen	
Datum des Eingangs des Aktenexemplars beim Internationalen Büro:	

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 00/02455

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 B01J23/58 C07C67/055

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B01J C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 723 810 A (DEGUSSA) 31 July 1996 (1996-07-31) cited in the application the whole document	1-23
X	EP 0 839 793 A (BP CHEM INT LTD) 6 May 1998 (1998-05-06) cited in the application page 3, line 10 -page 4, line 18	1-23
X	EP 0 672 453 A (STANDARD OIL CO OHIO) 20 September 1995 (1995-09-20) the whole document	1-6, 8-11,23
	--- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 June 2000

Date of mailing of the international search report

20/06/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office; P.B. 5818 Patentaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Zuurdeeg, B

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 00/02455

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>EP 0 565 952 A (HOECHST AG)  20 October 1993 (1993-10-20)  cited in the application  claims 1-18  examples 1-3</p>	<p>1-3, 5, 6,  8-11, 23</p>

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Inter national Application No

PCT/EP 00/02455

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0723810	A	31-07-1996	DE 19501891 C JP 8318159 A US 5808136 A	26-09-1996 03-12-1996 15-09-1998
EP 0839793	A	06-05-1998	CA 2219966 A CN 1184808 A JP 10139727 A NO 975057 A NZ 329092 A SG 63770 A US 5990344 A	04-05-1998 17-06-1998 26-05-1998 05-05-1998 26-01-1998 30-03-1999 23-11-1999
EP 0672453	A	20-09-1995	US 5466652 A US 5591688 A BR 9500736 A CA 2143042 A CN 1112460 A EP 0949000 A FI 950819 A JP 8038900 A NO 950645 A NZ 270546 A SG 47363 A ZA 9501441 A	14-11-1995 07-01-1997 31-10-1995 23-08-1995 29-11-1995 13-10-1999 23-08-1995 13-02-1996 23-08-1995 20-12-1996 17-04-1998 21-08-1996
EP 0565952	A	20-10-1993	AT 142535 T AU 3677993 A BR 9301467 A CA 2093610 A DE 59303704 D DK 565952 T ES 2093874 T FI 931556 A JP 6007676 A MX 9301994 A NO 931319 A NZ 247368 A US 5422329 A US 5476963 A	15-09-1996 14-10-1993 13-10-1993 09-10-1993 17-10-1996 24-02-1997 01-01-1997 09-10-1993 18-01-1994 30-06-1994 11-10-1993 26-07-1995 06-06-1995 19-12-1995

Claims

1. A catalyst comprising palladium, at least one alkali metal compound and, if desired, one or more promoters on a porous support, obtainable by loading the porous support in which at least one reducible metal oxide is present with at least one palladium compound, subsequently carrying out a reduction at a temperature of  $> 200^{\circ}\text{C}$  and additionally applying at least one alkali metal compound and, if desired, one or more promoters before or after the reduction.
2. A catalyst as claimed in claim 1 which comprises at least one potassium compound.
3. A catalyst as claimed in claim 1 or 2 which additionally comprises Au, Ba and/or Cd and/or their compounds as promoters.
4. A catalyst as claimed in one or more of claims 1 to 3, wherein the reducible metal oxide is an oxide selected from among the oxides of elements of groups IIb, IVb, Vb, VIb of the Periodic Table of the Elements or  $\text{ZnO}$  or is a mixture of these oxides or a mixed oxide of these elements in which zinc may also be present.
5. A catalyst as claimed in any one of claims 1 to 4, wherein the porous support further comprises an inert support material.
6. A catalyst as claimed in any one of claims 1-5, wherein the porous support comprises silica, aluminum oxide, aluminosilicates, silicates, silicon carbide or carbon or a mixture thereof as inert support material.

X

7. A catalyst as claimed in one or more of claims 1 to 6, wherein the reducible support is  $\text{TiO}_2$ .
- 5 8. A catalyst as claimed in one or more of claims 1 to 7, wherein the reduction is carried out in the temperature range from  $200^\circ\text{C}$  to  $700^\circ\text{C}$ , in particular from  $300^\circ\text{C}$  to  $600^\circ\text{C}$ .
- 10 9. A catalyst as claimed in one or more of claims 1 to 8, wherein the reduction is carried out for a time in the range from 1 minute to 24 hours.
- 15 10. A catalyst as claimed in one or more of claims 1 to 9, wherein the reduction is carried out using gaseous or vaporizable reducing agents.
- 20 11. A catalyst as claimed in one or more of claims 1 to 10, wherein the reducing agent for the reduction is selected from the group consisting of  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ , ethylene,  $\text{NH}_3$ , formaldehyde, methanol, hydrocarbons and their mixtures and mixtures of these reducing agents with inert gases.
- 25 12. A process for producing catalysts, which comprises loading the porous support in which at least one reducible metal oxide is present with at least one palladium compound, subsequently carrying out a reduction at a temperature of  $> 200^\circ\text{C}$  and additionally applying at least one alkali metal  
30 compound and, if desired, one or more promoters before or after the reduction.
- 35 13. The process as claimed in claim 12, wherein the catalyst comprises at least one potassium compound.
14. The process as claimed in claim 12 or 13 wherein the catalyst additionally comprises  $\text{Au}$ ,  $\text{Ba}$  and/or  $\text{Cd}$  and/or their compounds as promoters.

15. The process as claimed in one or more of claims 12 to 14, wherein the reducible metal oxide is an oxide selected from among the oxides of elements of groups IIb, IVb, Vb, VIb of the Periodic Table of the Elements or ZnO or is a mixture of these oxides or a mixed oxide of these elements in which zinc may also be present.
16. The process as claimed in any one of claims 12 to 15, wherein the porous support further comprises an inert support material.
17. The process as claimed in any one of claims 12 to 16, wherein the porous support comprises silica, aluminum oxide, aluminosilicates, silicates, silicon carbide or carbon or a mixture thereof as inert support material.
18. The process as claimed in one or more of claims 12 to 17, wherein the reducible support is  $\text{TiO}_2$ .
19. The process as claimed in one or more of claims 12 to 18, wherein the reduction is carried out in the temperature range from  $200^\circ\text{C}$  to  $700^\circ\text{C}$ , in particular from  $300^\circ\text{C}$  to  $600^\circ\text{C}$ .
20. The process as claimed in one or more of claims 12 to 19, wherein the reduction is carried out for a time in the range from 1 minute to 24 hours.
21. The process as claimed in one or more of claims 12 to 20, wherein the reduction is carried out using gaseous or vaporizable reducing agents.
22. The process as claimed in one or more of claims 12 to 21, wherein the reducing agent for the reduction is selected from the group consisting of  $\text{H}_2$ , CO, ethylene,  $\text{NH}_3$ , formaldehyde, methanol,

hydrocarbons and their mixtures and mixtures of these reducing agents with inert gases.

- 5      23. The use of a catalyst obtainable as claimed in any of claims 12-22 for the preparation of vinyl acetate in the gas phase from ethylene, acetic acid and oxygen or oxygen-containing gases.



09/937524

27

JC09 Rec'd PCT/PTO 25 SEP. 2001

**Patentansprüche**

5

1. Katalysator, der Palladium, mindestens eine Alkalimetallverbindung und gegebenenfalls einen oder mehrere Promotoren auf einem porösen Träger enthält, dadurch erhältlich, daß man den porösen Träger, der aus einem reduzierbaren Metalloxid der Elemente der Gruppen IIIb, IVb, Vb, VIb des Periodensystems der Elemente oder ZnO, aus einem Gemisch aus diesen Oxiden oder aus einem Mischoxid aus diesen Elementen, das gegebenenfalls auch Zink enthält, besteht, mit mindestens einer Palladiumverbindung belädt, anschließend eine Reduktion bei einer Temperatur von 300-600°C durchführt und wobei man vor oder nach der Reduktion mindestens eine Alkalimetallverbindung und gegebenenfalls einen oder mehrere Promotoren zusätzlich aufgibt.
2. Katalysator gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator mindestens eine Kaliumverbindung enthält.
3. Katalysator gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator zusätzlich als Promotoren Au, Ba und/oder Cd und/oder deren Verbindungen enthält.
4. Katalysator gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der reduzierbare Träger  $\text{TiO}_2$  ist.
5. Katalysator gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Reduktion für eine Zeitdauer im Bereich von 1 Minute bis 24 Stunden erfolgt.

- 5 6. Katalysator gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Reduktion mit gasförmigen oder verdampfbaren Reduktionsmitteln erfolgt.
- 10 7. Katalysator gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Reduktionsmittel für die Reduktion ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend  $H_2$ , CO, Ethylen,  $NH_3$ , Formaldehyd, Methanol Kohlenwasserstoffe sowie deren Mischungen oder Mischungen dieser Reduktionsmittel mit inerten Gasen.
- 15 8. Verfahren zur Herstellung von Katalysatoren, dadurch gekennzeichnet, daß man den porösen Träger, der aus einem reduzierbaren Metalloxid der Elemente der Gruppen IIb, IVb, Vb, VIb des Periodensystems der Elemente oder ZnO, aus einem Gemisch aus diesen Oxiden oder aus einem Mischoxid aus diesen Elementen, das gegebenenfalls auch Zink enthält, besteht, mit mindestens einer Palladiumverbindung belädt, anschließend eine Reduktion bei einer Temperatur von 300-600°C durchführt und wobei man vor oder nach der Reduktion mindestens eine Alkalimetallverbindung und gegebenenfalls einen oder mehrere Promotoren zusätzlich aufgibt.
- 20 9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator mindestens eine Kaliumverbindung enthält.
- 25 10. Verfahren gemäß Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator zusätzlich als Promotoren Au, Ba und/oder Cd und/oder deren Verbindungen enthält.
- 30

- 5 11. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß der reduzierbare Träger  $\text{TiO}_2$  ist.
12. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 8 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Reduktion für eine Zeitdauer im Bereich  
10 von 1 Minute bis 24 Stunden erfolgt.
13. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 8 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Reduktion mit gasförmigen oder verdampf-  
baren Reduktionsmitteln erfolgt.
- 15 14. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 8 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß das Reduktionsmittel für die Reduktion ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend  $\text{H}_2$ , CO, Ethylen,  $\text{NH}_3$ , Formaldehyd, Methanol Kohlenwasserstoffe sowie deren Mischungen oder  
20 Mischungen dieser Reduktionsmittel mit inerten Gasen.
15. Verwendung des nach den Ansprüchen 8 – 14 erhältlichen Katalysators zur Herstellung von Vinylacetat in der Gasphase aus Ethylen, Essigsäure und Sauerstoff oder Sauerstoff enthaltenden Gasen.
- 25

# VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

Absender: MIT DER INTERNATIONALEN VORLÄUFIGEN  
PRÜFUNG BEAUFTRAGTE BEHÖRDE

An:

CELANESE CHEMICALS EUROPE GMBH  
Werk Ruhrchemie  
Patentreferat  
D-46128 Oberhausen  
ALLEMAGNE

**EINGEGANGEN**

16. Juli 2001

Patentreferat

**PCT**

MITTEILUNG ÜBER DIE ÜBERSENDUNG  
DES INTERNATIONALEN VORLÄUFIGEN  
PRÜFUNGSBERICHTS  
(Regel 71.1 PCT)

Absendedatum  
(Tag/Monat/Jahr) 13.07.2001

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts  
CEL 1999/WOO3

## WICHTIGE MITTEILUNG

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP00/02455

Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr)  
21/03/2000

Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr)  
27/03/1999

Anmelder  
CELANESE CHEMICALS EUROPE GMBH

1. Dem Anmelder wird mitgeteilt, daß ihm die mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragte Behörde hiermit den zu der internationalen Anmeldung erstellten internationalen vorläufigen Prüfungsbericht, gegebenenfalls mit den dazugehörigen Anlagen, übermittelt.
2. Eine Kopie des Berichts wird - gegebenenfalls mit den dazugehörigen Anlagen - dem Internationalen Büro zur Weiterleitung an alle ausgewählten Ämter übermittelt.
3. Auf Wunsch eines ausgewählten Amtes wird das Internationale Büro eine Übersetzung des Berichts (jedoch nicht der Anlagen) ins Englische anfertigen und diesem Amt übermitteln.

#### 4. ERINNERUNG

Zum Eintritt in die nationale Phase hat der Anmelder vor jedem ausgewählten Amt innerhalb von 30 Monaten ab dem Prioritätsdatum (oder in manchen Ämtern noch später) bestimmte Handlungen (Einreichung von Übersetzungen und Entrichtung nationaler Gebühren) vorzunehmen (Artikel 39 (1)) (siehe auch die durch das Internationale Büro im Formblatt PCT/IB/301 übermittelte Information).

Ist einem ausgewählten Amt eine Übersetzung der internationalen Anmeldung zu übermitteln, so muß diese Übersetzung auch Übersetzungen aller Anlagen zum internationalen vorläufigen Prüfungsbericht enthalten. Es ist Aufgabe des Anmelders, solche Übersetzungen anzufertigen und den betroffenen ausgewählten Ämtern direkt zuzuleiten.

Weitere Einzelheiten zu den maßgebenden Fristen und Erfordernissen der ausgewählten Ämter sind Band II des PCT-Leitfadens für Anmelder zu entnehmen.

Name und Postanschrift der mit der internationalen Prüfung beauftragten Behörde

 Europäisches Patentamt  
D-80298 München  
Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d  
Fax: +49 89 2399 - 4465

Bevollmächtigter Bediensteter

Gregoire, J-P

Tel. +49 89 2399-8041



# VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

## PCT



### INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts CEL 1999/WOO3	<b>WEITERES VORGEHEN</b> siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416)	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/02455	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 21/03/2000	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Tag) 27/03/1999
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK B01J23/58		
Anmelder CELANESE CHEMICALS EUROPE GMBH		

1. Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.
2. Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 4 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.  
  
☒ Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).  
  
Diese Anlagen umfassen insgesamt 3 Blätter.

3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:
  - I ☒ Grundlage des Berichts
  - II ☐ Priorität
  - III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
  - IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
  - V ☒ Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
  - VI ☐ Bestimmte angeführte Unterlagen
  - VII ☐ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
  - VIII ☐ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags  11/10/2000	Datum der Fertigstellung dieses Berichts  13.07.2001
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:   Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter  Rumbo, A  Tel. Nr. +49 89 2399 8407  

# INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/02455

## I. Grundlage des Berichts

1. Hinsichtlich der **Bestandteile** der internationalen Anmeldung (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigelegt, weil sie keine Änderungen enthalten (Regeln 70.16 und 70.17)*):  
**Beschreibung, Seiten:**

1-26                      ursprüngliche Fassung

### **Patentansprüche, Nr.:**

1-15                      eingegangen am                      12/03/2001    mit Schreiben vom                      12/03/2001

2. Hinsichtlich der **Sprache**: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um

- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
- ☐ die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).

3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:

- ☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
- ☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
- ☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- ☐ Beschreibung,                      Seiten:
- ☐ Ansprüche,                      Nr.:
- ☐ Zeichnungen,                      Blatt:

# INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/02455

5. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

*(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht beizufügen).*

6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

## V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

### 1. Feststellung

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche	
	Nein: Ansprüche	1-15
Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche	
	Nein: Ansprüche	1-15
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche	1-15
	Nein: Ansprüche	

2. Unterlagen und Erklärungen  
**siehe Beiblatt**

## SEKTION V

### 1. NEUHEIT

Das Dokument EP-A-0 839 793 (vgl. Seite 5, Zeilen 14-19; Seite 4, Zeilen 1 1 -1 3,1 6-18; Seite 3, Zeilen 10-1 1, insbesondere der Begriff "titania"; Anspruch 10 und Fig.1) stellt der nächstliegenden Stand der Technik dar. Es beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Katalysatoren, welche auf Titan-Träger basiert sind. Die hergestellten Katalysatoren enthalten sowohl Pd als auch Alkalisalzen und andere Elemente (vgl. Beispiel 1, Au, Pd, K). Zum Herstellungsverfahren gehört einen Schritt (b) (vgl. Seite 4, Zeilen 9-15), welcher eine Reduzierung im Temperaturbereich von 100 bis 500°C beinhaltet.

Somit ist das obengenannte Dokument für den Gegenstand des beanspruchten Verfahren (Ansprüche 8 bis 15) als auch für jenen des beanspruchten Produkts (Ansprüche 1 bis 7) neuheitschädlich.

### 2. ERFINDERISCHE TÄTIGKEIT

Nirgendwo in der Beschreibung wird ein unterscheidendes technisches Merkmal beschrieben, das gegenüber den nächstliegenden Stand der Technik zur Lösung eines technischen Problems beiträgt.

**Unterscheidende technische Merkmale, welche nicht zur Lösung eines technischen Problems beitragen, können nicht für erfinderisch gehalten werden, da sie offensichtliche Änderungen des Standes der Technik darstellen.**

**Der beanspruchte Gegenstand (Ansprüche 1 bis 15) ist daher nicht erfinderisch.**



## Patentansprüche

5

1. Katalysator, der Palladium, mindestens eine Alkalimetallverbindung und gegebenenfalls einen oder mehrere Promotoren auf einem porösen Träger enthält, dadurch erhältlich, daß man den porösen Träger, der aus einem reduzierbaren Metalloxid der Elemente der Gruppen IIIb, IVb, Vb, VIb des Periodensystems der Elemente oder ZnO, aus einem Gemisch aus diesen Oxiden oder aus einem Mischoxid aus diesen Elementen, das gegebenenfalls auch Zink enthält, besteht, mit mindestens einer Palladiumverbindung belädt, anschließend eine Reduktion bei einer Temperatur von 300-600°C durchführt und wobei man vor oder nach der Reduktion mindestens eine Alkalimetallverbindung und gegebenenfalls einen oder mehrere Promotoren zusätzlich aufgibt.
2. Katalysator gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator mindestens eine Kaliumverbindung enthält.
3. Katalysator gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator zusätzlich als Promotoren Au, Ba und/oder Cd und/oder deren Verbindungen enthält.
4. Katalysator gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der reduzierbare Träger  $\text{TiO}_2$  ist.
5. Katalysator gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Reduktion für eine Zeitdauer im Bereich von 1 Minute bis 24 Stunden erfolgt.

- 5 6. Katalysator gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Reduktion mit gasförmigen oder verdampfenden Reduktionsmitteln erfolgt.
- 10 7. Katalysator gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Reduktionsmittel für die Reduktion ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend  $H_2$ , CO, Ethylen,  $NH_3$ , Formaldehyd, Methanol Kohlenwasserstoffe sowie deren Mischungen oder Mischungen dieser Reduktionsmittel mit inerten Gasen.
- 15 8. Verfahren zur Herstellung von Katalysatoren, dadurch gekennzeichnet, daß man den porösen Träger, der aus einem reduzierbaren Metalloxid der Elemente der Gruppen IIb, IVb, Vb, VIb des Periodensystems der Elemente oder  $ZnO$ , aus einem Gemisch aus diesen Oxiden oder aus einem Mischoxid aus diesen Elementen, das gegebenenfalls auch Zink
- 20 enthält, besteht, mit mindestens einer Palladiumverbindung belädt, anschließend eine Reduktion bei einer Temperatur von 300-600°C durchführt und wobei man vor oder nach der Reduktion mindestens eine Alkalimetallverbindung und gegebenenfalls einen oder mehrere Promotoren zusätzlich aufgibt.
- 25 9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator mindestens eine Kaliumverbindung enthält.
- 30 10. Verfahren gemäß Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator zusätzlich als Promotoren Au, Ba und/oder Cd und/oder deren Verbindungen enthält.

- 5 11. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß der reduzierbare Träger  $\text{TiO}_2$  ist.
12. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 8 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Reduktion für eine Zeitdauer im Bereich  
10 von 1 Minute bis 24 Stunden erfolgt.
13. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 8 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Reduktion mit gasförmigen oder verdampfbaren Reduktionsmitteln erfolgt.
- 15 14. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 8 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß das Reduktionsmittel für die Reduktion ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ , Ethylen,  $\text{NH}_3$ , Formaldehyd, Methanol Kohlenwasserstoffe sowie deren Mischungen oder  
20 Mischungen dieser Reduktionsmittel mit inerten Gasen.
15. Verwendung des nach den Ansprüchen 8 – 14 erhältlichen Katalysators zur Herstellung von Vinylacetat in der Gasphase aus Ethylen, Essigsäure und Sauerstoff oder Sauerstoff enthaltenden Gasen.
- 25

# VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

## PCT

REC'D 17 JUL 2001

WIPO PCT

### INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)



Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts CEL 1999/WOO3	<b>WEITERES VORGEHEN</b> siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416)	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/02455	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 21/03/2000	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 27/03/1999
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK B01J23/58		
Anmelder CELANESE CHEMICALS EUROPE GMBH		

- Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.
- Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 4 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.
  - ☒ Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).

Diese Anlagen umfassen insgesamt 3 Blätter.

3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:

- I ☒ Grundlage des Berichts
- II ☐ Priorität
- III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- V ☒ Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- VI ☐ Bestimmte angeführte Unterlagen
- VII ☐ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
- VIII ☐ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags  11/10/2000	Datum der Fertigstellung dieses Berichts  13.07.2001
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:   Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter  Rumbo, A  Tel. Nr. +49 89 2399 8407 

# INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/02455

## I. Grundlage des Berichts

1. Hinsichtlich der **Bestandteile** der internationalen Anmeldung (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigelegt, weil sie keine Änderungen enthalten (Regeln 70.16 und 70.17)*):  
**Beschreibung, Seiten:**

1-26                      ursprüngliche Fassung

### **Patentansprüche, Nr.:**

1-15                      eingegangen am                      12/03/2001    mit Schreiben vom                      12/03/2001

2. Hinsichtlich der **Sprache**: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um

- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
- ☐ die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).

3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:

- ☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
- ☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
- ☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- ☐ Beschreibung,                      Seiten:
- ☐ Ansprüche,                      Nr.:
- ☐ Zeichnungen,                      Blatt:

# INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/02455

5. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

*(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht beizufügen).*

6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

## V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

### 1. Feststellung

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche	
	Nein: Ansprüche	1-15
Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche	
	Nein: Ansprüche	1-15
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche	1-15
	Nein: Ansprüche	

2. Unterlagen und Erklärungen  
**siehe Beiblatt**

## SEKTION V

### 1. NEUHEIT

Das Dokument EP-A-0 839 793 (vgl. Seite 5, Zeilen 14-19; Seite 4, Zeilen 1 1 -1 3,1 6-18; Seite 3, Zeilen 10-1 1, insbesondere der Begriff "titania"; Anspruch 10 und Fig.1) stellt der nächstliegenden Stand der Technik dar. Es beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Katalysatoren, welche auf Titan-Träger basiert sind. Die hergestellten Katalysatoren enthalten sowohl Pd als auch Alkalisalzen und andere Elemente (vgl. Beispiel 1, Au, Pd, K). Zum Herstellungsverfahren gehört einen Schritt (b) (vgl. Seite 4, Zeilen 9-15), welcher eine Reduzierung im Temperaturbereich von 100 bis 500°C beinhaltet.

Somit ist das obengenannte Dokument für den Gegenstand des beanspruchten Verfahren (Ansprüche 8 bis 15) als auch für jenen des beanspruchten Produkts (Ansprüche 1 bis 7) neuheitschädlich.

### 2. ERFINDERISCHE TÄTIGKEIT

Nirgendwo in der Beschreibung wird ein unterscheidendes technisches Merkmal beschrieben, das gegenüber den nächstliegenden Stand der Technik zur Lösung eines technischen Problems beiträgt.

**Unterscheidende technische Merkmale, welche nicht zur Lösung eines technischen Problems beitragen, können nicht für erfinderisch gehalten werden, da sie offensichtliche Änderungen des Standes der Technik darstellen.**

**Der beanspruchte Gegenstand (Ansprüche 1 bis 15) ist daher nicht erfinderisch.**

### Patentansprüche

5

1. Katalysator, der Palladium, mindestens eine Alkalimetallverbindung und gegebenenfalls einen oder mehrere Promotoren auf einem porösen Träger enthält, dadurch erhältlich, daß man den porösen Träger, der aus einem reduzierbaren Metalloxid der Elemente der Gruppen IIb, IVb, Vb, VIb des Periodensystems der Elemente oder ZnO, aus einem Gemisch aus diesen Oxiden oder aus einem Mischoxid aus diesen Elementen, das gegebenenfalls auch Zink enthält, besteht, mit mindestens einer Palladiumverbindung belädt, anschließend eine Reduktion bei einer Temperatur von 300-600°C durchführt und wobei man vor oder nach der Reduktion mindestens eine Alkalimetallverbindung und gegebenenfalls einen oder mehrere Promotoren zusätzlich aufgibt.
2. Katalysator gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator mindestens eine Kaliumverbindung enthält.
3. Katalysator gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator zusätzlich als Promotoren Au, Ba und/oder Cd und/oder deren Verbindungen enthält.
4. Katalysator gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der reduzierbare Träger TiO<sub>2</sub> ist.
5. Katalysator gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Reduktion für eine Zeitdauer im Bereich von 1 Minute bis 24 Stunden erfolgt.



- 5 6. Katalysator gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Reduktion mit gasförmigen oder verdampfbaren Reduktionsmitteln erfolgt.
- 10 7. Katalysator gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Reduktionsmittel für die Reduktion ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend  $H_2$ , CO, Ethylen,  $NH_3$ , Formaldehyd, Methanol Kohlenwasserstoffe sowie deren Mischungen oder Mischungen dieser Reduktionsmittel mit inerten Gasen.
- 15 8. Verfahren zur Herstellung von Katalysatoren, dadurch gekennzeichnet, daß man den porösen Träger, der aus einem reduzierbaren Metalloxid der Elemente der Gruppen IIb, IVb, Vb, VIb des Periodensystems der Elemente oder ZnO, aus einem Gemisch aus diesen Oxiden oder aus einem Mischoxid aus diesen Elementen, das gegebenenfalls auch Zink
- 20 enthält, besteht, mit mindestens einer Palladiumverbindung belädt, anschließend eine Reduktion bei einer Temperatur von 300-600°C durchführt und wobei man vor oder nach der Reduktion mindestens eine Alkalimetallverbindung und gegebenenfalls einen oder mehrere Promotoren zusätzlich aufgibt.
- 25 9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator mindestens eine Kaliumverbindung enthält.
- 30 10. Verfahren gemäß Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator zusätzlich als Promotoren Au, Ba und/oder Cd und/oder deren Verbindungen enthält.

- 5 11. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß der reduzierbare Träger  $\text{TiO}_2$  ist.
12. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 8 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Reduktion für eine Zeitdauer im Bereich  
10 von 1 Minute bis 24 Stunden erfolgt.
13. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 8 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Reduktion mit gasförmigen oder verdampfbaren Reduktionsmitteln erfolgt.
- 15 14. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 8 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß das Reduktionsmittel für die Reduktion ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend  $\text{H}_2$ , CO, Ethylen,  $\text{NH}_3$ , Formaldehyd, Methanol Kohlenwasserstoffe sowie deren Mischungen oder  
20 Mischungen dieser Reduktionsmittel mit inerten Gasen.
15. Verwendung des nach den Ansprüchen 8 – 14 erhältlichen Katalysators zur Herstellung von Vinylacetat in der Gasphase aus Ethylen, Essigsäure und Sauerstoff oder Sauerstoff enthaltenden Gasen.
- 25



PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation <sup>7</sup> : B01J 23/58, C07C 67/055	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/58008 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 5. Oktober 2000 (05.10.00)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/02455 (22) Internationales Anmeldedatum: 21. März 2000 (21.03.00) (30) Prioritätsdaten: 199 14 066.9 27. März 1999 (27.03.99) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): CELANESE CHEMICALS EUROPE GMBH [DE/DE]; Lurgiallee 14, D-60439 Frankfurt (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HAGEMEYER, Alfred [DE/US]; Apt J-302, 655 S. Fair Oaks Avenue, Sun- nyvale, CA 94086 (US). WERNER, Harald [DE/DE]; Victor-Achard-Strasse 14a, D-61350 Bad Homburg (DE). DINGERDISSEN, Uwe [DE/DE]; Linné-Weg 1, D-64342 Seeheim-Jugenheim (DE). KÜHLEIN, Klaus [DE/DE]; Fasanenstrasse 41, D-65779 Kelkheim (DE). DAMBECK, Günter [DE/DE]; Sackgasse 9, D-65618 Sel- ters (DE). GEISS, Gerhardt [DE/DE]; An der Untermühle 2, D-65835 Liederbach (DE). RUTSCH, Andrea [DE/DE]; Bürgermeister-Klingler-Strasse 5, D-64546 Mörfelden (DE). WEIDLICH, Stephan [DE/DE]; Dürkheimer Strasse 37, D-65934 Frankfurt (DE).	(81) Bestimmungsstaaten: AU, BR, CA, CN, CZ, ID, IN, JP, KR, MX, NO, NZ, PL, RU, SG, TR, TT, UA, US, VN, ZA, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht.	
(54) Title: CATALYSTS FOR THE GAS-PHASE OXIDATION OF ETHYLENE AND ACETIC ACID TO VINYL ACETATE AND METHOD FOR THE PRODUCTION AND USE THEREOF		
(54) Bezeichnung: KATALYSATOREN FÜR DIE GASPHASENOXIDATION VON ETHYLEN UND ESSIGSÄURE ZU VINYLAC- ETAT, VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG UND IHRE VERWENDUNG		
(57) Abstract <p>The invention relates to a supported catalyst and the production and use thereof in the synthesis of vinyl acetate in the gaseous phase from ethylene, acetic acid and oxygen, or from gases containing oxygen, whereby the activity and selectivity are simultaneously improved. The catalyst contains palladium, at least one alkali metal compound and optionally one or more catalyst accelerators, in particular, gold, barium and/or cadmium on a porous support. Said support contains at least one reducible metal oxide, in particular oxides of the elements of groups IIb, IVb, Vb, VIb from the periodic table of elements. Once the support has been loaded with at least one palladium compound, a reduction is carried out at a temperature of &gt; 200 °C.</p>		
(57) Zusammenfassung <p>Die vorliegende Erfindung betrifft einen Trägerkatalysator, dessen Herstellung sowie dessen Verwendung bei der Synthese von Vinylacetat in der Gasphase aus Ethylen, Essigsäure und Sauerstoff oder Sauerstoff enthaltenden Gasen bei gleichzeitiger Verbesserung der Aktivität und Selektivität. Der Katalysator enthält Palladium, mindestens eine Alkalimetallverbindung sowie gegebenenfalls einen oder mehrere Promotoren, insbesondere Gold, Barium und/oder Cadmium auf einem porösen Träger, der mindestens ein reduzierbares Metalloxid, insbesondere Oxide der Elemente der Gruppen IIb, IVb, Vb, VIb des Periodensystems der Elemente enthält, und wobei man nach der Beladung des Trägers mit mindestens einer Palladiumverbindung eine Reduktion bei einer Temperatur von &gt; 200 °C durchführt.</p>		

# LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

JC09 Rec'd PCT/PTO 25 SEP 2001

Katalysatoren für die Gasphasenoxidation von Ethylen und Essigsäure zu Vinylacetat, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung

Die vorliegende Erfindung betrifft hochselektive Katalysatoren für die Vinylacetatsynthese aus Ethylen und Essigsäure, Verfahren zu ihrer Herstellung sowie ihre Verwendung.

Es ist bekannt, Vinylacetat (VAM) in der Gasphase aus Ethylen, Essigsäure und Sauerstoff oder Sauerstoff enthaltenden Gasen herzustellen; die für diese Synthese verwendeten Trägerkatalysatoren enthalten Pd als Aktivmetall und ein Alkalielement als Promotor, vorzugsweise K in Form des Acetats. Als weitere Zusätze werden Cd, Au oder Ba verwendet.

Nach US-A-4 902 823, US-A- 3 939 199, US-A-4 668 819 werden die katalytisch aktiven Komponenten in feiner Verteilung durch Tränken, Aufsprühen, Aufdampfen, Tauchen oder Ausfällen auf den Katalysatorträger aufgebracht. Nach der beschriebenen Arbeitsweise werden Katalysatoren erhalten, bei denen die aktiven Komponenten bis in den Kern des Trägers vorgedrungen sind.

Bekannt sind aber auch Katalysatoren, bei denen die aktiven Komponenten nicht bis zum Kern vorgedrungen sind, sondern nur in einen mehr oder weniger großen äußeren Teil der Trägerteilchen, d.h. die sogenannte Schale der Trägerteilchen (EP-A-0 565 952, EP-A-0 634 214, EP-A-0 634 209, EP-A-0 634 208).

Die aus dem Stand der Technik bekannten Katalysatoren enthalten als Träger die bekannten inerten Trägermaterialien wie Kieselsäure, Aluminiumoxid, Alumosilikate, Silikate, Titanoxid, Siliciumcarbid und Kohle und bei ihrer Her-

stellung werden die imprägnierten Katalysatorvorstufen einer Reduktion, z. B. in der Gasphase bei Temperaturen von 150-170°C beispielsweise mit Ethylen oder  $H_2$ , oder in der Flüssigphase bei Temperaturen  $< 100^\circ C$  z.B. mit Hydrazin, unterworfen. Höhere Reduktionstemperaturen werden bewußt  
5 vermieden, da bei Temperaturen  $> 200^\circ C$  bereits merkliche Sinterung der Edelmetallteilchen zu größeren Agglomeraten mit geringerer katalytischer Aktivität einsetzt.

Es ist aber auch bekannt, daß die mit den katalytisch aktiven Komponenten  
10 imprägnierten Träger im Zuge des Herstellverfahrens für die fertigen Katalysatoren höheren Temperaturbereichen ausgesetzt werden können. So beschreiben US-A-5 336 802 und US-A-5 194 417 die Behandlung von Palladium- und Gold-haltigen Katalysatoren durch einfache und mehrfache sequentielle Oxidations- und Reduktionsschritte.

15 EP-A-0 839 793 betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Vinylacetat in Gegenwart eines Palladium-haltigen Katalysators, bei dessen Herstellung der imprägnierte und mit einem Reduktionsmittel behandelte Katalysatorvorläufer einem zusätzlichen Sinterungsschritt bei einer Temperatur zwischen  
20 500 und  $1000^\circ C$  unterworfen wird.

Aus WO 98/ 18553 ist bekannt, einen Palladium- und Gold-enthaltenden Katalysator nach dem Imprägnierungsschritt bei einer Temperatur von 100 bis  $600^\circ C$  in einer nicht-reduzierenden Atmosphäre zu calcinieren und erst  
25 anschließend den Reduktionsschritt vorzunehmen. Die Calcinierung kann dabei auch in einer Sauerstoffatmosphäre vorgenommen werden.

Auch bei den in EP-A-0 839 793 und WO 98/ 18553 offenbarten Verfahren erfolgt die Vinylacetatherstellung unter Verwendung von Trägerkatalysatoren,  
30 die auf inerten Trägermaterialien wie Kieselsäure, Aluminiumoxid, Aluminosilikate, Silikate, Titanoxid, Siliciumcarbid und Kohle beruhen.

Vor dem Hintergrund, daß Katalysatoren in großtechnisch durchgeführten Prozessen, wie der Vinylacetatherstellung, Verwendung finden, besteht ein großes Interesse daran, die Katalysatoren, insbesondere hinsichtlich ihrer  
5 Aktivität und Selektivität zu verbessern.

Es war daher eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, Katalysatoren für die Vinylacetatsynthese zur Verfügung zustellen, die sich durch eine besonders hohe Aktivität, Selektivität und Standzeit auszeichnen.

10

Des weiteren war es Aufgabe der vorliegenden Erfindung Katalysatoren bereitzustellen, die sich durch eine besonders hohe Stabilität auszeichnen. Insbesondere sollten die Katalysatoren gegenüber lokalen Temperaturschwankungen und punktueller Überhitzung („hot spots“) sowie gegen Schwankungen der Sauerstoffkonzentration während der Reaktionsführung in der  
15 Vinylacetat-Synthese und gegenüber mechanischer Beanspruchung unempfindlich sein.

Gelöst werden diese Aufgaben durch einen Katalysator, der Palladium, mindestens eine Alkalimetallverbindung und gegebenenfalls einen oder mehrere Promotoren auf einem porösen Träger enthält, dadurch erhältlich, daß man den porösen Träger, der mindestens ein reduzierbares Metalloxid enthält, mit mindestens einer Palladiumverbindung belädt, anschließend eine Reduktion bei einer Temperatur von  $> 200^{\circ}\text{C}$  durchführt und wobei man vor oder nach  
25 der Reduktion mindestens eine Alkalimetallverbindung und gegebenenfalls einen oder mehrere Promotoren zusätzlich aufgibt.

Die Erfindung betrifft daher einen Katalysator, der Palladium, mindestens eine Alkalimetallverbindung und gegebenenfalls einen oder mehrere Promotoren auf einem porösen Träger enthält, dadurch erhältlich, daß man den  
30 porösen Träger, der mindestens ein reduzierbares Metalloxid enthält, mit

mindestens einer Palladiumverbindung belädt, anschließend eine Reduktion bei einer Temperatur von  $> 200^{\circ}\text{C}$  durchführt und wobei man vor oder nach der Reduktion mindestens eine Alkalimetallverbindung und gegebenenfalls einen oder mehrere Promotoren zusätzlich aufgibt.

5

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Katalysatoren, dadurch gekennzeichnet, daß man den porösen Träger, der mindestens ein reduzierbares Metalloxid enthält, mit mindestens einer Palladiumverbindung belädt, anschließend eine Reduktion bei einer Temperatur von  $> 200^{\circ}\text{C}$  durchführt und wobei man vor oder nach der Reduktion mindestens eine Alkalimetallverbindung und gegebenenfalls einen oder mehrere Promotoren zusätzlich aufgibt.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Vinylacetat in der Gasphase aus Ethylen, Essigsäure und Sauerstoff oder Sauerstoff enthaltenden Gasen in Gegenwart eines Katalysators, der Palladium, mindestens eine Alkalimetallverbindung und gegebenenfalls einen oder mehrere Promotoren auf einem porösen Träger enthält, dadurch erhältlich, daß man den porösen Träger, der mindestens ein reduzierbares Metalloxid enthält, mit mindestens einer Palladiumverbindung belädt, anschließend eine Reduktion bei einer Temperatur von  $> 200^{\circ}\text{C}$  durchführt und wobei man vor oder nach der Reduktion mindestens eine Alkalimetallverbindung und gegebenenfalls einen oder mehrere Promotoren zusätzlich aufgibt.

Im folgenden wird die Reduktion des mit Palladiumverbindungen beladenen, porösen Trägers, der mindestens ein reduzierbares Metalloxid enthält, bei einer Temperatur von  $> 200^{\circ}\text{C}$  als Hochtemperaturreduktion bezeichnet und mit HTR abgekürzt.

Wesentlich für die erfindungsgemäßen Katalysatoren ist die Verwendung eines Trägermaterials, das mindestens ein reduzierbares Metalloxid enthält,



wie beispielsweise Oxide der Elemente aus den Gruppen IIIb, IVb, Vb, VIb des Periodensystems der Elemente, ZnO und andere literaturbekannte, reduzierbare Oxide sowie Gemische dieser reduzierbaren Metalloxide. Weiterhin eignen sich auch die aus den oben aufgeführten Oxiden sich ableitenden  
5 Mischoxide. Bevorzugt sind  $\text{TiO}_2$  und  $\text{ZrO}_2$  mit mittleren bis hohen spezifischen Oberflächen als Trägermaterial.

Man kann aber auch inerte Trägermaterialien, wie Kieselsäure, Aluminiumoxid, Aluminiumsilikate, Silikate, Siliciumcarbid oder Kohle einsetzen, so-  
10 fern diese inerten Materialien zunächst mit den zuvor erwähnten reduzierbaren Metalloxiden beschichtet wurden. Derartige Trägermaterialien sind aus EP-A- 723 810 bekannt. Der Gehalt an den reduzierbaren Metalloxiden beträgt dabei 0,1 bis 25 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Trägermaterial.

15 Ebenfalls kann man Mischungen der reduzierbaren Metalloxide mit diesen inerten Materialien als Träger für die erfindungsgemäßen Katalysatoren verwenden. Dabei kann der Anteil an den inerten Materialien bis zu 75 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Trägermaterial, betragen. Vorzugsweise beträgt der Anteil an den inerten Materialien bis zu 50 Gew.-%, bezogen auf das ge-  
20 samte Trägermaterial.

Trägermaterialien, die mindestens ein reduzierbares Metalloxid enthalten, werden im folgenden als reduzierbares Trägermaterial bezeichnet.

25 Überraschenderweise sind aus dem Stand der Technik bekannte, nicht reduzierbare Trägermaterialien, wie beispielsweise Kieselsäure oder Aluminiumoxid oder deren Mischungen zur Herstellung der erfindungsgemäßen Katalysatoren ungeeignet. Ebenso ungeeignet sind Oxide als Trägermaterialien, die sich unter den erfindungsgemäß angewandten Herstellungsbedingungen  
30 zum Metall reduzieren lassen.

Der reduzierbare Träger kann sowohl in Pulverform als auch als Formkörper eingesetzt werden. Bevorzugt wird das Trägermaterial als Formkörper eingesetzt und liegt in Form von Pellets, Kugeln, Tabletten, Ringen, Strängen, Rippsträngen, Sternsträngen, Sternen, Hohlextrudaten oder anderen technischen Formkörpern vor. Der Durchmesser bzw. die Länge und Dicke der Trägerteilchen liegt im allgemeinen bei 3 bis 9 mm. Die Oberfläche der Träger liegt, gemessen mit der BET-Methode, im allgemeinen bei 10 - 500 m<sup>2</sup>/g, bevorzugt bei 15 - 250 m<sup>2</sup>/g. Das Porenvolumen liegt im allgemeinen bei 0.2 bis 1.2 ml/g. Die Bestimmung des Porenvolumens erfolgt mittels der Quecksilberporosimetrie.

Die erfindungsgemäßen Trägermaterialien können auf jede dem Fachmann bekannte Weise hergestellt werden. Sie sind im allgemeinen kommerziell erhältlich.

Dadurch, daß man einen reduzierbaren Träger mit mindestens einer Palladiumverbindung belädt und anschließend eine Hochtemperaturreduktion bei Temperaturen >200°C durchführt und vor oder nach der Reduktion mindestens eine Alkalimetallverbindung und gegebenenfalls einen oder mehrere Promotoren zusätzlich aufgibt, werden Katalysatoren erhalten, die sich durch eine hervorragende Aktivität und Selektivität sowie eine ausgezeichnete Edelmetallhaftung auf dem Träger auszeichnen.

Die erfinderische Maßnahme der HTR mit Palladiumverbindungen beladenen porösen reduzierbaren Trägern wird bei Temperaturen > 200°C, bevorzugt > 300°C durchgeführt.

Auf den so beladenen Träger gibt man gegebenenfalls anschließend einen oder mehrere Promotoren zusätzlich auf. Vorzugsweise verwendet man mindestens eine Au-, Ba-, oder Cd-Verbindung oder Mischungen dieser Verbindungen.

Vorzugsweise erfolgt der Promotorenzusatz jedoch vor der HTR-Behandlung, und zwar entweder im Gemisch mit der oder den Palladiumverbindungen oder getrennt davon, wobei die Reihenfolge keine Rolle spielt, ob der  
5 poröse reduzierbare Träger zunächst mit der Palladiumverbindung und dann mit den Promotoren beladen wird oder umgekehrt.

Zusätzlich enthalten die erfindungsgemäßen Katalysatoren mindestens eine Alkalimetallverbindung, vorzugsweise mindestens eine Kaliumverbindung.  
10 Der Alkalimetallzusatz zu dem porösen reduzierbaren Träger kann vor der HTR-Behandlung erfolgen, entweder separat oder im Gemisch mit den übrigen Promotoren und/oder mit der oder den Palladiumverbindungen oder nach der HTR-Behandlung, entweder separat oder im Gemisch mit den übrigen Promotoren.

15 Schließlich können die erfindungsgemäßen Katalysatoren entsprechend dem Stand der Technik konfektioniert werden und in großtechnischen Prozessen, wie zum Beispiel in der Vinylacetatsynthese, verwendet werden.

20 Erfindungsgemäß wird das reduzierbare Trägermaterial zunächst mit einer Palladiumverbindungen beladen. Die Art der Verbindung ist hierbei unkritisch, solange eine hohe Dispersion des Metalls erzielt werden kann. Hierbei sind lösliche Palladiumverbindungen geeignet, insbesondere wasserlösliche Salze. Bevorzugt sind beispielsweise Palladiumverbindungen aus einer  
25 Gruppe, welche Palladium(II)-acetat, Palladium(II)-chlorid, Tetrachloropalladium(II)säure-Natriumsalz  $[\text{Na}_2\text{PdCl}_4]$  und Palladium(II)-nitrat umfaßt. Neben Palladium-(II)-acetat lassen sich weitere Carboxylate des Palladiums verwenden, vorzugsweise die Salze der aliphatischen Monocarbonsäuren mit 3 bis 5 Kohlenstoffatomen, beispielsweise das Propionat oder Butyrat.

Im Falle der Chloride muß jedoch sichergestellt werden, daß die Chloridionen vor dem Einsatz des Katalysators auf eine tolerable Restmenge reduziert werden. Dazu wird der Katalysatorträger nach der Beladung mit Palladiumverbindungen und mit den Promotoren und nach der HTR mit Wasser gewaschen. Dies geschieht durch Auswaschen des Trägers, z.B. mit Wasser, nachdem Pd und ggf. Au durch Reduktion zu den Metallen auf dem Träger fixiert wurden.

Die genannten Palladiumverbindungen können auf jede dem Fachmann bekannte Weise hergestellt werden. Sie sind im allgemeinen aber auch kommerziell erhältlich.

Als Promotoren verwendet man Verbindungen der Elemente Au, Ba und Cd, insbesondere lösliche Salze dieser Verbindungen.

Zu den geeigneten Goldverbindungen gehören beispielsweise Tetrachlorogold(III)säure  $[\text{HAuCl}_4]$ , Gold(III)acetat  $[\text{Au}(\text{OAc})_3]$ , Kaliumaurat  $[\text{KAuO}_2]$ . Es ist empfehlenswert, das Au-Acetat bzw. das K-Aurat durch Fällung des Oxids/Hydroxids aus Goldsäure-Lösungen, Waschung und Isolierung des Niederschlages und Aufnahme in Essigsäure, beziehungsweise KOH jeweils frisch anzusetzen. Die Goldverbindungen werden bevorzugt vor der Hochtemperaturreduktion auf den Träger aufgebracht.

Zu den geeigneten Cadmiumverbindungen gehören beispielsweise Cadmiumacetat  $\text{Cd}(\text{OAc})_2$  und andere Carboxylate des Cadmiums, wie zum Beispiel das Propionat oder Butyrat. Die Cadmiumverbindungen können sowohl vor als auch nach der Hochtemperaturreduktion auf den Träger aufgebracht werden.

Zu den geeigneten Bariumverbindungen gehören beispielsweise Bariumacetat  $\text{Ba}(\text{OAc})_2$ , andere Bariumcarboxylate, wie zum Beispiel das Propionat

oder Butyrat sowie Bariumhydroxid  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ . Die Bariumverbindungen können sowohl vor als auch nach der Hochtemperaturreduktion auf den Träger aufgebracht werden.

- 5 Zusätzlich enthält der erfindungsgemäße Katalysator mindestens eine Alkalimetallverbindung, vorzugsweise mindestens eine Kalium- oder Rubidiumverbindung und besonders bevorzugt mindestens eine Kaliumverbindung. Zu den geeigneten Kaliumverbindungen gehören beispielsweise Kaliumacetat  $\text{KOAc}$ , Kaliumcarbonat  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , Kaliumhydrogencarbonat  $\text{KHCO}_3$  und Kali-
- 10 umhydroxid  $\text{KOH}$ , sowie sämtliche Kaliumverbindungen, die sich unter Reaktionsbedingungen in das Acetat umwandeln. Die Kaliumverbindungen können sowohl vor als auch nach der Hochtemperaturreduktion auf den Träger aufgebracht werden.
- 15 Bevorzugt werden für die Beladung des porösen reduzierbaren Trägers die Acetate verwendet, da diese die Katalysatoren nur in sehr geringem Umfang mit Chlorid kontaminieren.

Die Metallverbindungen werden üblicherweise in Konzentrationen von etwa

20 0,1 bis 100 g pro Liter, vorzugsweise 1 bis 50 g pro Liter, bezogen auf das Lösungsmittel, eingesetzt.

Als Lösungsmittel sind alle Verbindungen geeignet, in denen die gewählten Verbindungen bzw. Salze löslich sind und die nach der Imprägnierung leicht

25 wieder durch Trocknung zu entfernen sind. Beispielsweise sind für die Acetate vor allem unsubstituierte Carbonsäuren, insbesondere Essigsäure, geeignet, wohingegen die Chloride vor allem in Wasser oder verdünnter Salzsäure löslich sind.

30 Falls die Salze in der Essigsäure oder im Wasser nicht genügend löslich sind, kann neben Wasser bzw. Essigsäure, die auch als Mischung eingesetzt

werden, die zusätzliche Verwendung eines weiteren Lösungsmittels zweckmäßig sein.

Als zusätzliche Lösungsmittel kommen diejenigen in Betracht, die inert und mit Essigsäure bzw. Wasser mischbar sind. Genannt seien als Zusätze für Essigsäure Ketone wie Aceton und Acetylaceton, ferner Ether wie Tetrahydrofuran oder Dioxan, Acetonitril, Dimethylformamid, aber auch Kohlenwasserstoffe wie Benzol.

Die Belegung mit der Aktivkomponente Pd und den weiteren Promotoren sowie mit der Alkalimetallverbindung kann nach den bekannten Methoden des Standes der Technik erfolgen.

Die fertigen Katalysatoren weisen folgende Metallgehalte, ausgedrückt in Gramm Metall, bezogen auf 1 l fertigen Katalysator, auf:

Palladium:	im allgemeinen	1 - 20 g/l
	vorzugsweise	3 - 15 g/l
	insbesondere	5 - 10 g/l

20

Alkalimetallgehalt:	im allgemeinen	5 - 30 g/l
	vorzugsweise	10 - 25 g/l
	insbesondere	10 - 16 g/l

Falls der fertige Katalysator zusätzlich einen oder mehrere Promotoren enthält, so liegen die Gehalte des Promotors jeweils im allgemeinen bei bis zu 20 g/l, vorzugsweise bei 2 - 15 g/l und insbesondere bei 3 - 10 g/l.

Vorzugsweise werden in der Vinylacetatsynthese die Katalysatorsysteme auf Basis Pd/Cd/K, Pd/Ba/K oder Pd/Au/K eingesetzt. Besonders bevorzugt sind Systeme, die Pd-Au-K enthalten. Zwingend für die vorliegende Erfindung ist,

daß wenigstens Pd und ggf. Au der HTR ausgesetzt werden, während die anderen Promotoren sowie die Kaliumverbindungen und weitere Zusätze sowohl vor als auch nach der HTR zugegeben werden können.

5 Es zeigt sich, daß die erfindungsgemäßen Katalysatoren den aus dem Stand der Technik bekannten Katalysatoren hinsichtlich Aktivität und besonders hinsichtlich der Selektivität in großtechnischen Prozessen überlegen sind. Ein solcher, wichtiger großtechnischer Prozeß ist zum Beispiel die Vinylacetatsynthese.

10

Der Einsatz der erfindungsgemäßen Katalysatoren in der Vinylacetatsynthese zeichnet sich insbesondere durch folgende Vorteile aus:

15 Überraschenderweise wird eine Selektivitätserhöhung um mehr als 5% erreicht, die durch eine drastische Verminderung der unerwünschten Totaloxidation zu  $\text{CO}_2$  meßbar ist.

Gleichzeitig wird eine Aktivitätserhöhung um mehr als 20% im Vergleich zu den aus dem Stand der Technik bekannten Katalysatoren erzielt.

20

Durch die erfindungsgemäße Maßnahme der HTR wird eine sehr starke Wechselwirkung der Edelmetallteilchen mit dem reduzierbaren Träger induziert, die die Eigenschaften der Edelmetallteilchen für die Katalyse vorteilhaft verändert und für eine ausgezeichnete mechanische Verankerung auf dem  
25 Träger und damit eine hohe Agglomerationsresistenz verantwortlich ist.

Die erfindungsgemäßen hochtemperaturreduzierten Katalysatoren weisen eine besonders gleichmäßige Pd/Au-Aktivmetall-Verteilung und hohe Edelmetall-Dispersion auf.

30

Die hohe Dispersion bleibt selbst im Dauerbetrieb aufgrund verminderter Agglomeration der Edelmetallteilchen weitgehend erhalten, wodurch die Deaktivierung der erfindungsgemäßen Katalysatoren verlangsamt wird und lange Standzeiten erzielt werden.

5

Ferner weisen die erfindungsgemäßen Katalysatoren ausgezeichnete mechanische Stabilitäten auf, da die chemisch reaktiven reduzierbaren Träger leicht zu mechanisch harten Formkörpern verformt werden können und die HTR bei hohen Temperaturen die Härte der Formlinge obendrein noch erhöht.

10

Die erfindungsgemäßen Katalysatoren sind unempfindlich gegen punktuelle Überhitzungen („hot spots“) sowie Schwankungen der Sauerstoffkonzentration während der Reaktionsführung der Vinylacetat-Synthese, wobei die hot-spots aufgrund der außerordentlich hohen Selektivität (drastische Verminderung der stark exothermen Totaloxidation zu CO oder CO<sub>2</sub>) stark vermindert auftreten, wodurch die Regelung und Prozeßkontrolle deutlich vereinfacht wird.

15

Da eine Steigerung der Raum-Zeit-Ausbeute (RZA) mit einer gleichzeitigen Selektivitätserhöhung einhergeht, können besonders hohe Durchsätze in Großanlagen technisch realisiert werden.

20

Das Erzielen der obengenannten Vorteile war aus dem Stand der Technik nicht absehbar, da in dem Stand der Technik die Meinung vertreten wird, daß Reduktionstemperaturen > 200°C schädlich sind und aufgrund von Agglomerationsphänomenen der Edelmetallteilchen die Aktivität senken. Daher werden sowohl bei der herkömmlichen Reduktion als auch später im Betrieb hot-spots > 190°C tunlichst vermieden.

25

30



Ferner lehrt der Stand der Technik die Verwendung von inerten Trägern, wie zum Beispiel Siliciumdioxid oder Siliciumdioxid/Aluminiumoxid-Gemische, vorzugsweise Siliciumdioxid.

- 5 Die Beladung des Trägers mit den gewünschten Mengen an den jeweiligen Verbindungen kann in einem oder mehreren sequentiellen Schritten erfolgen, wobei zwischen den einzelnen Schritten gegebenenfalls Trocknungsschritte eingefügt werden können.
- 10 Von jedem der auf die Trägerteilchen aufzubringenden Elemente, wie z.B. Pd/K/Au, Pd/K/Cd oder Pd/K/Ba, kann beispielsweise eine Verbindung, wie z.B. ein Salz, aufgebracht werden. Es können aber auch mehrere Salze eines Elements aufgebracht werden oder Mischverbindungen der verschiedenen Metalle eingesetzt werden. Im allgemeinen verwendet man von jedem
- 15 der drei Elemente genau ein Salz.

Die Salze können gemäß bekannter Beladungsverfahren, wie beispielsweise Tränken, Imprägnieren, Aufsprühen, Aufdämpfen, Tauchen oder Ausfällen auf den Träger aufgebracht werden. Der Träger kann mit den Salzen

20 durchimprägniert werden oder es können alle dem Fachmann bekannte Verfahren angewandt werden, um Schalenkatalysatoren zu erzeugen. Diese werden z.B. in den Dokumenten DE-A-1 668 088, US-PS 3 775 342, US-PS 3 822 308, US-PS 4 048 096, US-PS 5 185 308, US-PS 5 567 839, US-PS 5 314 858, EP-A-0 634 208, EP-A-0 634 209 oder EP-A-0 634 214

25 dargelegt.

Bei den Pd/Au/K-Katalysatoren hat es sich als vorteilhaft erwiesen, die beiden Edelmetalle in Form einer Schale auf den Träger aufzubringen, d.h. die Edelmetalle sind nur in einer oberflächennahen Zone verteilt, während die

30 weiter innen liegenden Bereiche des Trägerformkörpers nahezu edelmetall-

frei sind. Die Schichtdicke dieser katalytisch aktiven Schalen beträgt gewöhnlich 0.1 - 2 mm.

Mit Hilfe von Schalenkatalysatoren ist in vielen Fällen eine selektivere Verfahrensdurchführung möglich als mit Katalysatoren, bei denen die Trägerteilchen bis in den Kern imprägniert („durchimprägniert“) sind.

Läßt man die Reaktionsbedingungen bei Verwendung von Schalenkatalysatoren gegenüber den Reaktionsbedingungen bei Verwendung von durchimprägnierten Katalysatoren unverändert, so läßt sich mehr Vinylacetat pro Reaktorvolumen und Zeit herstellen, was einer Kapazitätserweiterung ohne zusätzlichen Investitionsaufwand gleichkommt. Es wird auch die Aufarbeitung des erhaltenen Rohvinylacetats erleichtert, da der Vinylacetatgehalt im Produktgas des Reaktors höher ist, was weiterhin zu einer Energieersparnis während der Aufarbeitung führt. Geeignete Aufarbeitungsverfahren werden z.B. in US-PS 5 066 365, DE-34 22 575, DE-A-34 08 239, DE-A-29 45 913, DE-A-26 10 624, US-PS 3 840 590 beschrieben.

Hält man dagegen die Anlagenkapazität konstant, so kann man die Reaktionstemperatur senken und dadurch bei gleicher Gesamtleistung die Reaktion selektiver durchführen, wobei Edukte eingespart werden. Dabei wird auch die Menge des als Nebenprodukt entstehenden und daher auszuschleusenden Kohlendioxids und der mit dieser Ausschleusung verbundene Verlust an mitgeschlepptem Ethylen geringer. Darüberhinaus führt diese Fahrweise zu einer Verlängerung der Katalysatorstandzeit.

Erfindungsgemäß muß der Katalysator nach der Beladung mit mindestens einer Palladiumverbindung einer Hochtemperaturreduktion unterzogen werden.

Hierfür kann beispielsweise ein verdampfbares oder gasförmiges Reduktionsmittel bei Temperaturen über 200°C, vorzugsweise im Bereich von 200°C bis 700°C und besonders bevorzugt im Bereich von 300°C bis 600°C über den beladenen Katalysator geleitet werden.

5

Als Reduktionsmittel für die HTR sind alle Stoffe geeignet, die die Palladium- und gegebenenfalls Goldverbindungen bei den verwendeten erfindungsgemäßen hohen Reduktionstemperaturen zu den Metallen zu reduzieren vermögen.

10

Gasförmige oder verdampfbare Reduktionsmittel, wie beispielsweise  $H_2$ , CO, Ethylen,  $NH_3$ , Formaldehyd, Methanol und Kohlenwasserstoffe im allgemeinen sowie Mischungen dieser Reduktionsmittel, sind bevorzugt. Wasserstoff ist hierbei besonders bevorzugt.

15

Die gasförmigen Reduktionsmittel können auch mit Inertgas, wie beispielsweise Kohlendioxid, Stickstoff oder Argon verdünnt sein. Vorzugsweise wird ein mit Inertgas verdünntes Reduktionsmittel eingesetzt. Bevorzugt sind Mischungen von Wasserstoff mit Stickstoff oder Argon, vorzugsweise mit einem Wasserstoffgehalt zwischen 1 Vol% und 15 Vol%.

20

Die Reduktionszeiten liegen im allgemeinen im Bereich von 1 Minute bis 24 Stunden, besonders bevorzugt 30 Minuten bis 10 Stunden.

25

Die Menge des Reduktionsmittels wird so gewählt, daß während der Behandlungsdauer mindestens das zur vollständigen Reduktion der Edelmetalle nötige Äquivalent Reduktionsmittel über den Katalysator geleitet wird. Bevorzugt wird ein Überschuß an Reduktionsmittel über den Katalysator geleitet, um eine vollständige Reduktion zu gewährleisten. Aus dem bei der Reduktion angewendeten Druck, der Verdünnung und der Reaktionszeit ergibt sich der Volumenstrom an Reduktionsgas. Vorzugsweise wird drucklos,

30

d.h. bei einem Absolutdruck von ca. 1 bar reduziert. Für die Herstellung technischer Mengen an erfindungsgemäßigem Katalysator wird bevorzugt ein Drehrohrofen oder ein Wirbelschichtreaktor verwendet, um eine gleichmäßige Reduktion des Katalysators zu gewährleisten.

5

Nach der erfindungsgemäßen Methode werden in erster Linie die Edelmetallverbindungen, also Pd und beispielsweise Au, zu den entsprechenden Metallen reduziert, wobei das Trägermaterial anreduziert wird, z.B. unter Bildung von  $Ti^{3+}$ -Zentren im  $TiO_2$ -Gitter. Im Gegensatz dazu werden die übrigen anwesenden Metallverbindungen, d.h. die Alkalimetallverbindungen und die  
10 übrigen Promotoren, außer Gold, im allgemeinen nicht reduziert. Daher können die Alkalimetallverbindungen und die nicht reduzierbaren Promotoren sowohl vor als auch nach der Hochtemperaturreduktion auf den Träger aufgebracht werden.

15

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden  $TiO_2$ - oder  $ZrO_2$ -Träger oder deren Mischungen oder Abmischungen mit weiteren inerten Trägerbestandteilen, wie zum Beispiel  $SiO_2$  und/oder  $Al_2O_3$  vorzugsweise als Formkörper, bevorzugt in Form von Pellets, Kugeln, Ringen, Strängen, Tabletten, mit Pd-Acetat und Au-Acetat imprägniert, getrocknet, der  
20 HTR im Temperaturbereich von 200- 700, vorzugsweise 300 - 600°C für einen Zeitraum im Bereich von 1 Minute bis 10 Stunden in der Gasphase mit gasförmigen Reduktionsmitteln, vorzugsweise  $H_2$ , Ethylen und/oder  $NH_3$ , umgesetzt. Gegebenenfalls schließt sich dann eine Imprägnierung mit K-  
25 Acetat sowie eine abschließende Trocknung bei einer Temperatur von höchstens 150°C, bevorzugt 80-150°C und insbesondere 100-150°C an.

Man kann aber auch solche Trägermaterialien verwenden, bei denen die inerten Trägerbestandteile zunächst mit  $TiO_2$  oder  $ZrO_2$  oder mit einem Ge-  
30 misch aus diesen Oxiden beschichtet wurden. Anschließend erfolgt der

Imprägnierschritt und die HTR. Der  $\text{TiO}_2$  oder  $\text{ZrO}_2$ -Anteil beträgt dabei 0,1 bis 25 Gew.-%, bezogen auf das Trägermaterial.

Weitere Vor- oder Nachbehandlungsschritte, die dem Fachmann bekannt  
5 sind, können eingefügt werden. Hierzu gehören unter anderem Waschen, Trocknen, Calcinieren, Oxidieren und/oder Reduzieren.

Bevorzugt werden die erfindungsgemäßen Katalysatoren zur Herstellung von Vinylacetat verwendet. Diese erfolgt im allgemeinen durch Leiten von Essig-  
10 säure, Ethylen und Sauerstoff oder Sauerstoff enthaltenden Gasen bei Temperaturen von 100 bis 220°C, vorzugsweise 120 bis 200°C, und bei Drücken von 1 bis 25 bar, vorzugsweise 1 bis 20 bar, über den fertigen Katalysator, wobei nicht umgesetzte Komponenten im Kreis geführt werden können.  
Zweckmäßig hält man die Sauerstoffkonzentration unter 10 Vol.-% (bezogen  
15 auf das essigsäurefreie Gasgemisch). Unter Umständen ist jedoch auch eine Verdünnung mit inerten Gasen wie Stickstoff oder Kohlendioxid vorteilhaft. Besonders Kohlendioxid eignet sich zur Verdünnung, da es in geringen Mengen während der Reaktion gebildet wird. Das entstandene Vinylacetat wird mit Hilfe geeigneter Methoden isoliert, die beispielsweise in US-PS 5 066  
20 365, DE-A-34 22 575, DE-A-34 08 239, DE-A-29 45 913, DE-A-26 10 624, US-PS 3 840 590 beschrieben werden.

Die nachfolgenden Beispiele dienen zur eingehenderen Erläuterung und Veranschaulichung der Erfindung, ohne daß diese darauf eingeschränkt sein  
25 soll.

#### Beispiel 1

2,11 g Palladiumacetat (224,49 g/Mol) und 1,32 g Goldacetat (374,10 g/Mol)  
30 wurden in 30 ml Eisessig gelöst. Die Herstellung des Goldacetats ist beispielsweise in US 4.933.204 beschrieben. Zu dieser Lösung wurden 100 ml

TiO<sub>2</sub>-Träger (P25 Pellets, Firma DEGUSSA) gegeben. Anschließend wurde zunächst ein Großteil des Eisessigs am Rotationsverdampfer bei 70°C abdestilliert, danach wurden Reste des Lösungsmittels bei 60°C mit Hilfe einer Ölpumpe und schließlich in einem Vakuumtrockenschrank ebenfalls bei 60°C  
5 über einen Zeitraum von 14 Stunden entfernt.

Die Reduktion erfolgte mit einer Gasmischung von 10 Vol% H<sub>2</sub> in N<sub>2</sub>. Hierbei wurde das Gas bei einer Temperatur von ca. 500°C für 1 Stunde durch die Pellets geleitet. Die Reduktion wurde unter Normaldruck bei einem Fluß von 40 l/h eines Gemisches von 10 Vol% H<sub>2</sub> in Stickstoff durchgeführt. Zur Bela-  
10 dung mit Kaliumionen wurden die Pellets mit einer Lösung von 4 g Kaliumacetat in 30 ml Wasser versetzt. Diese Mischung ließ man bei Raumtemperatur für 15 Minuten in einem Mischer auf die Pellets einwirken. Anschließend wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Die Pellets wurden über 14 Stunden bei 110°C im Trockenschrank getrocknet.

15 Der Katalysator enthält: 7 g/l Au; 16 g/l K; <1 g/l Cl; 10 g/l Pd.

Die Herstellung des Katalysators wurde zweimal wiederholt. Die Austestung dieser Katalysatoren in der Vinylacetatsynthese ist in der nachfolgenden Tabelle 1 mit 1A bis 1C wiedergegeben.

## 20 Beispiel 2

2,11 g Palladiumacetat (224,49 g/Mol) und 1,32 g Goldacetat (374,10 g/Mol) wurden in 45 ml Eisessig gelöst. Zu dieser Lösung wurden 100 ml TiO<sub>2</sub>-Träger (XT25376 Pellets, Firma Norton) gegeben. Anschließend wurde zunächst ein Großteil des Eisessigs am Rotationsverdampfer bei 70°C abdestilliert,  
25 danach wurden Reste des Lösungsmittels bei 60°C mit Hilfe einer Ölpumpe und schließlich in einem Vakuumtrockenschrank ebenfalls bei 60°C über einen Zeitraum von 14 Stunden entfernt.

Die Reduktion erfolgte mit einer Gasmischung bestehend aus 10 Vol% H<sub>2</sub> in N<sub>2</sub>. Hierbei wurde das Gas bei einer Temperatur von ca. 500°C für 1 Stunde durch die Pellets geleitet. Die Reduktion wurde unter Normaldruck bei einem Fluß von 40 l/h eines Gemisches von 10 Vol% H<sub>2</sub> in Stickstoff durchgeführt.

- 5 Zur Beladung mit Kaliumionen wurden die Pellets mit einer Lösung von 4 g Kaliumacetat in 45 ml Wasser versetzt. Die so getränkten Pellets wurden bei Raumtemperatur für 10 Minuten durchmischt. Anschließend wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Die Pellets wurden über 14 Stunden bei 110°C im Trockenschrank getrocknet.

- 10 Der Katalysator enthielt: 7 g/l Au; 16 g/l K; <1,1 g/l Cl; 10 g/l Pd.

#### Beispiele 3A-C

- 2,11 g Palladiumacetat (224,49 g/Mol), 1,32 g Goldacetat (374,10 g/Mol) und 4,0g Kaliumacetat wurden in 30 ml Eisessig gelöst. Zu dieser Lösung wurden
- 15 100 ml TiO<sub>2</sub>-Träger (P25 Pellets, Firma DEGUSSA) gegeben. Anschließend wurde zunächst ein Großteil des Eisessigs am Rotationsverdampfer bei 60°C abdestilliert, danach wurden Reste des Lösungsmittels bei 60°C in einem Vakuumtrockenschrank in 4 Stunden entfernt.

- 20 Der Ansatz wurde in drei Teile geteilt, die unterschiedlichen Reduktionsbedingungen unterzogen wurden.

Ansatz	Zeit	Temperatur	Reduktionsmittel
A	4 h	400°C	10 Vol% H <sub>2</sub> in N <sub>2</sub>
B	4 h	450°C	10 Vol% H <sub>2</sub> in N <sub>2</sub>
C	4 h	500°C	10 Vol% H <sub>2</sub> in N <sub>2</sub>

Die Reduktion erfolgte mit einer Gasmischung bestehend aus 10 Vol%  $H_2$  in  $N_2$ . Hierbei wurde das Gas bei einer Temperatur von ca. 400°C (Ansatz A), 450°C (Ansatz B) bzw. 500°C (Ansatz C), jeweils für 4 Stunden durch die Pellets geleitet. Die Reduktion wurde unter Normaldruck bei einem Fluß von  
5 40 l/h durchgeführt.

Der Katalysator enthielt: 7 g/l Au; 16 g/l K; <1,5 g/l Cl; 10 g/l Pd.

#### Beispiel 4

1,06 g Palladiumacetat (224,49 g/Mol), 0,66 g Goldacetat (374,10 g/Mol)  
10 und 2,0 g Kaliumacetat wurden in 15 ml Eisessig gelöst. Zu dieser Lösung wurden 50 ml  $TiO_2$ -Träger (P25 Pellets, Firma DEGUSSA) gegeben. Anschließend wurde zunächst ein Großteil des Eisessigs am Rotationsverdampfer bei 60°C abdestilliert, danach wurden Reste des Lösungsmittels über 14 Stunden in einem Vakuumtrockenschrank bei 60°C entfernt.

15 Die Reduktion erfolgte mit einer Gasmischung bestehend aus 10 Vol%  $H_2$  in  $N_2$  bei 500°C für 1 Stunde analog zu Beispiel 1.

Der Katalysator enthielt: 7 g/l Au; 16 g/l K; <1 g/l Cl; 10 g/l Pd.

#### Beispiel 5

20 1,06 g Palladiumacetat (224,49 g/Mol), 0,66 g Goldacetat (374,10 g/Mol) und 4,0 g Kaliumacetat wurden in 30 ml Eisessig bei 60°C gelöst. Zu dieser Lösung wurden 100 ml  $TiO_2$ -Träger (P25 Pellets, Firma DEGUSSA) gegeben. Anschließend wurde zunächst ein Großteil des Eisessigs am Rotationsverdampfer bei 60°C abdestilliert, danach wurden Reste des Lösungsmittels mit  
25 einer Ölpumpe über einen Zeitraum von 4h bei 60°C entfernt.



Die Reduktion erfolgte mit einer Gasmischung bestehend aus 10 Vol% H<sub>2</sub> in N<sub>2</sub> bei 500°C für 1 Stunde analog zu Beispiel 1.

Der Katalysator enthielt: 3,5 g/l Au; 16 g/l K; <0,5 g/l Cl; 5 g/l Pd.

5    Vergleichsbeispiel 1

1,82 g Na<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub> (294,19 g/Mol) und 0,64 g NaAuCl<sub>4</sub> (361,76 g/Mol) wurden in 32 ml demineralisiertem Wasser gelöst. Diese Lösung wurde unter leichter Bewegung auf 100 ml SiO<sub>2</sub>-Träger (KA160 Pellets, Firma Süd-Chemie) vollständig aufgetragen. Zur Ausbildung einer Edelmetallschale wurde der vor-  
10    behandelte Träger in eine Lösung von 0,85 g Natriumhydroxid, NaOH, in 32 ml demineralisiertes Wasser gegeben. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht ruhengelassen und danach mit demineralisiertem Wasser chloridfrei gewaschen.

Danach wurde der Katalysator 5 Stunden bei 150°C mit einem Ethy-  
15    len/Stickstoff-Gemisch (5% Ethylen in Stickstoff) reduziert.

Zur Beladung mit Kaliumionen wurden die Pellets mit einer Lösung von 4 g Kaliumacetat in 30 ml Wasser versetzt und der fertige Katalysator 2 Stunden im Schnelltrockner getrocknet.

Der Katalysator enthielt: 3,5 g/l Au; 16 g/l K; <0,5 g/l Cl; 6,6 g/l Pd.

20

Vergleichsbeispiel 2

1,06 g Palladiumacetat (224,49 g/Mol), 0,7 g Goldacetat (374,10 g/Mol) und 4,0 g Kaliumacetat wurden in 30 ml Eisessig bei 60°C gelöst. Zu dieser Lösung wurden 100 ml TiO<sub>2</sub>-Träger (P25 Pellets, Firma DEGUSSA) gegeben.  
25    Anschließend wurde zunächst ein Großteil des Eisessigs am Rotationsver-

dampfer bei 60°C abdestilliert, danach wurden Reste des Lösungsmittels mit einer Ölpumpe über einen Zeitraum von 4h bei 60°C entfernt.

Die Reduktion erfolgte mit einer Gasmischung bestehend aus 10 Vol.% H<sub>2</sub> und 90 Vol.% N<sub>2</sub>, jeweils bezogen auf das Volumen, bei 170°C für 1  
5 Stunde(Normaldruck, Gasfluß: 40 l/h).

Der Katalysator enthielt: 3,5 g/l Au; 16 g/l K; <0,5 g/l Cl; 5 g/l Pd.

#### Vergleichsbeispiel 3

0,53 g Palladiumacetat (224,49 g/Mol), 0,33 g Goldacetat (374,10 g/Mol) und  
10 2,0 g Kaliumacetat wurden in 30 ml Eisessig gelöst. Zu dieser Lösung wurden 50 ml TiO<sub>2</sub>-Träger (XT25376 Pellets, Firma Norton) gegeben. Anschließend wurde zunächst ein Großteil des Eisessigs am Rotationsverdampfer bei 70°C abdestilliert, danach wurden Reste des Lösungsmittels bei 60°C mit Hilfe einer Ölpumpe und schließlich in einem Vakuumtrockenschrank ebenfalls bei 60°C über einen Zeitraum von 14 Stunden entfernt.  
15

Die Reduktion erfolgte thermisch, ohne Reduktionsgas (Autoreduktion). Hierbei wurde Stickstoff als Spülgas bei einer Temperatur von ca. 500°C für 1 Stunde durch die Pellets geleitet (Normaldruck, 40 l/h).

Der Katalysator enthielt: 3,5 g/l Au; 16 g/l K; <0,5 g/l Cl; 5 g/l Pd.

20

#### Vergleichsbeispiel 4

1,06 g Palladiumacetat (224,49 g/Mol), 0,7 g Goldacetat (374,10 g/Mol) und 4,0 g Kaliumacetat wurden in 80 ml Eisessig bei 60°C gelöst. Zu dieser Lösung wurden 100 ml SiO<sub>2</sub>-Träger (Aerosil 200 Pellets, Firma DEGUSSA) gegeben. Anschließend wurde zunächst ein Großteil des Eisessigs am Rotati-  
25

onsverdampfer bei 60°C abdestilliert, danach wurden Reste des Lösungsmittels mit einer Ölpumpe über einen Zeitraum von 4h bei 60°C entfernt.

Die Reduktion erfolgte mit einer Gasmischung bestehend aus 10 Vol% H<sub>2</sub> in N<sub>2</sub> bei 500°C für 1 Stunde analog zu Beispiel 1.

- 5 Der Katalysator enthielt: 3,5 g/l Au; 16 g/l K; <0,5 g/l Cl; 5 g/l Pd.

#### Vergleichsbeispiel 5

- 1,06 g Palladiumacetat (224,49 g/Mol), 0,7 g Goldacetat (374,10 g/Mol) und 4,0 g Kaliumacetat wurden in 80 ml Eisessig bei 60°C gelöst. Zu dieser Lösung wurden 100 ml SiO<sub>2</sub>-Träger (KA160 Pellets, Firma Süd-Chemie) gegeben. Anschließend wurde zunächst ein Großteil des Eisessigs am Rotationsverdampfer bei 60°C abdestilliert, danach wurden Reste des Lösungsmittels mit einer Ölpumpe über einen Zeitraum von 4h bei 60°C entfernt.

- Die Reduktion erfolgte mit einer Gasmischung bestehend aus 10 Vol% H<sub>2</sub> in N<sub>2</sub> bei 500°C für 1 Stunde analog zu Beispiel 1.

Der Katalysator enthielt: 3,5 g/l Au; 16 g/l K; <0,5 g/l Cl; 5 g/l Pd.

#### Reaktortests für die Gasphasenoxidation von Ethylen und Essigsäure zu Vinylacetat:

- Die in den Beispielen und Vergleichsbeispielen hergestellten Katalysatoren werden in einem Festbett-Rohrreaktor mit 2 cm Rohrdurchmesser getestet. Der Reaktor wird von außen mit einer Öl-Mantelheizung temperiert. Es werden typischerweise 15 ml der Katalysator-Formkörper vorgelegt. Das Reaktortvolumen vor und nach der Katalysatorschüttung wird zur Verringerung des Totvolumens mit Glaskugeln aufgefüllt. Die Gasdosierung erfolgt über Mas-

senflußregler für Gase, die Essigsäure wird mit einer Massenflußregler-Verdampfeinheit dosiert. Die Mischung der Gase und der Essigsäure erfolgt in einem mit Füllkörpern beschickten Gasmischrohr. Die Testapparatur wird kontinuierlich betrieben.

- 5 Die Reaktion wird ständig mit dem Gaschromatographen überwacht.

Bei gleichmäßiger Reaktion, d. h. bei konstanter Reaktortemperatur und gleichbleibender Konzentration von Vinylacetat und  $\text{CO}_2$  im Produktgasstrom, beginnt die Datenaufzeichnung.

- Bei den Versuchen wurde eine Reaktionstemperatur im Bereich von 150-  
10 170°C sowie ein Reaktionsdruck von 8-9 bar verwendet. Der Eduktstrom setzte sich typischerweise aus 60 - 80 Vol.-% Ethylen, 10 - 20 Vol.-%  $\text{N}_2$ , 10 - 20 Vol.-% Essigsäure und 2 - 10 Vol.-%  $\text{O}_2$  zusammen. Eine Vollanalyse des Reaktorausgangs wurde direkt am Reaktorausgang mittels on-line GC (2 Säulen-Schaltung) sowie on-line IR durchgeführt.

- 15 Aus den GC-Daten wurden die Vinylacetat-Selektivitäten  $S$  ( $= \text{Mol VAM} / (\text{Mol VAM} + 0.5 \cdot \text{Mol CO}_x, X=1 \text{ oder } 2)$ ) und RZA (Raum-Zeit-Ausbeute  $= \text{g VAM} / \text{l Kat.} \cdot \text{h}$ ) bestimmt. Die Ergebnisse der einzelnen Versuche sind in Tabelle 1 aufgeführt, wobei die in den Beispielen 1 bis 5 hergestellten Katalysatoren getestet wurden.

Tabelle 1: Austestung der Katalysatoren in der Vinylacetat-Synthese

Beispiel Nr.	T (°C)	p (bar)	O <sub>2</sub> -Konz. (%)	S %	RZA g/l*h
1A	170	9	5,2	96	1000
	160	9	5,2	98	1050
	155	9	5,2	98	1000
1B	170	9	5,2	97	700
	160	9	5,2	98	1150
1C	170	9	5,2	98	1300
2	170	9	5,2	96	1200
3A	160	9	5,2	89	1400
	150	9	5,2	98	1400
3B	160	9	5,2	95	1260
3C	160	9	5,2	96	1210
4	150	9	5,2	96	1100
5	160	9	5,2	95	940
Vgl. 1	170	9	5,1	88	850
Vgl. 2	160	9	5,2	80	870
Vgl. 3	170	9	5,2	77	< 50
Vgl. 4	167	9	5,2	89	190
Vgl. 5	170	9	5,2	83	340

Die Tabelle belegt, daß durch die HTR-Behandlung von Katalysatoren, die ein reduzierbares Trägermaterial enthalten, die Selektivität und Ausbeute in der Vinylacetat-Synthese deutlich verbessert werden im Vergleich zu den aus dem Stand der Technik bekannten Katalysatoren.

## Patentansprüche

- 5     1.     Katalysator, der Palladium, mindestens eine Alkalimetallverbindung und  
         gegebenenfalls einen oder mehrere Promotoren auf einem porösen  
         Träger enthält, dadurch erhältlich, daß man den porösen Träger, der  
         mindestens ein reduzierbares Metalloxid enthält, mit mindestens einer  
10           Palladiumverbindung belädt, anschließend eine Reduktion bei einer  
         Temperatur von  $> 200^{\circ}\text{C}$  durchführt und wobei man vor oder nach der  
         Reduktion mindestens eine Alkalimetallverbindung und gegebenenfalls  
         einen oder mehrere Promotoren zusätzlich aufgibt.
- 15           2.     Katalysator gemäß Anspruch 2, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,  
         daß der Katalysator mindestens eine Kaliumverbindung enthält.
- 20           3.     Katalysator gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß  
         der Katalysator zusätzlich als Promotoren Au, Ba und/oder Cd und/oder  
         deren Verbindungen enthält.
- 25           4.     Katalysator gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3,  
         d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß das reduzierbare Metalloxid  
         ein Oxid aus den Oxiden der Elemente der Gruppen IIIb, IVb, Vb, VIb  
         des Periodensystems der Elemente oder  $\text{ZnO}$  ist, sowie ein Gemisch  
25           aus diesen Oxiden ist, oder ein Mischoxid aus diesen Elementen ist,  
         das gegebenenfalls auch Zink enthält.
- 30           5.     Katalysator gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekenn-  
         zeichnet, daß der poröse Träger zusätzlich ein inertes Trägermaterial  
         enthält.

6. Katalysator nach einem der Ansprüche 1-5, dadurch gekennzeichnet, daß der poröse Träger als inertes Trägermaterial Kieselsäure, Aluminiumoxid, Alumosilikate, Silikate, Siliciumcarbid oder Kohle sowie deren Mischungen enthält.
- 5
7. Katalysator gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der reduzierbare Träger  $\text{TiO}_2$  ist.
- 10
8. Katalysator gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Reduktion im Temperaturbereich von  $200^\circ\text{C}$  bis  $700^\circ\text{C}$ , insbesondere  $300^\circ\text{C}$  bis  $600^\circ\text{C}$  durchgeführt wird.
- 15
9. Katalysator gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Reduktion für eine Zeitdauer im Bereich von 1 Minute bis 24 Stunden erfolgt.
- 20
10. Katalysator gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Reduktion mit gasförmigen oder verdampfbaren Reduktionsmitteln erfolgt.
- 25
11. Katalysator gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Reduktionsmittel für die Reduktion ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ , Ethylen,  $\text{NH}_3$ , Formaldehyd, Methanol Kohlenwasserstoffe sowie deren Mischungen oder Mischungen dieser Reduktionsmittel mit inerten Gasen.
- 30



12. Verfahren zur Herstellung von Katalysatoren, dadurch gekennzeichnet,  
daß man den porösen Träger, der mindestens ein reduzierbares  
Metalloxid enthält, mit mindestens einer Palladiumverbindung belädt,  
anschließend eine Reduktion bei einer Temperatur von  $> 200^{\circ}\text{C}$   
5 durchführt und wobei man vor oder nach der Reduktion mindestens  
eine Alkalimetallverbindung und gegebenenfalls einen oder mehrere  
Promotoren zusätzlich aufgibt.
13. Verfahren nach Anspruch 12, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,  
10 daß der Katalysator mindestens eine Kaliumverbindung enthält.
14. Verfahren gemäß Anspruch 12 oder 13, dadurch gekennzeichnet, daß  
der Katalysator zusätzlich als Promotoren Au, Ba und/oder Cd und/oder  
deren Verbindungen enthält.
- 15
15. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 12 bis 14,  
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß das reduzierbare Metalloxid  
ein Oxid aus den Oxiden der Elemente der Gruppen IIIb, IVb, Vb, VIb  
des Periodensystems der Elemente oder  $\text{ZnO}$  ist, sowie ein Gemisch  
20 aus diesen Oxiden ist, oder ein Mischoxid aus diesen Elementen ist,  
das gegebenenfalls auch Zink enthält.
16. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 12 bis 15, dadurch gekenn-  
zeichnet, daß der poröse Träger zusätzlich ein inertes Trägermaterial  
25 enthält.
17. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 16, dadurch gekenn-  
zeichnet, daß der poröse Träger als inertes Trägermaterial Kieselsäure,  
Aluminiumoxid, Alumosilikate, Silikate, Siliciumcarbid oder Kohle sowie  
30 deren Mischungen enthält.

18. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 12 bis 17,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß der reduzierbare Träger  $\text{TiO}_2$  ist.
- 5 19. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 12 bis 18,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß die Reduktion im Temperaturbereich von  $200^\circ\text{C}$  bis  $700^\circ\text{C}$ , insbe-  
sondere  $300^\circ\text{C}$  bis  $600^\circ\text{C}$  durchgeführt wird.
- 10 20. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 12 bis 19,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß die Reduktion für eine Zeitdauer im Bereich von 1 Minute bis 24  
Stunden erfolgt.
- 15 21. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 12 bis 20, da-  
durch gekennzeichnet, daß die Reduktion mit gasförmigen oder ver-  
dampfbaren Reduktionsmitteln erfolgt.
- 20 22. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 12 bis 21,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß das Reduktionsmittel für die Reduktion ausgewählt ist aus der  
Gruppe umfassend  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ , Ethylen,  $\text{NH}_3$ , Formaldehyd, Methanol  
Kohlenwasserstoffe sowie deren Mischungen oder Mischungen dieser  
Reduktionsmittel mit inerten Gasen.
- 25 23. Verwendung des nach den Ansprüchen 12 – 22 erhältlichen Katalysa-  
tors zur Herstellung von Vinylacetat in der Gasphase aus Ethylen, Es-  
sigsäure und Sauerstoff oder Sauerstoff enthaltenden Gasen.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 00/02455

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 B01J23/58 C07C67/055

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B01J C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 723 810 A (DEGUSSA) 31 July 1996 (1996-07-31) cited in the application the whole document	1-23
X	EP 0 839 793 A (BP CHEM INT LTD) 6 May 1998 (1998-05-06) cited in the application page 3, line 10 -page 4, line 18	1-23
X	EP 0 672 453 A (STANDARD OIL CO OHIO) 20 September 1995 (1995-09-20) the whole document	1-6, 8-11,23

-/--

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 June 2000

Date of mailing of the international search report

20/06/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Zuurdeeg, B

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/02455

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>EP 0 565 952 A (HOECHST AG)  20 October 1993 (1993-10-20)  cited in the application  claims 1-18  examples 1-3</p>	<p>1-3, 5, 6,  8-11, 23</p>

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/02455

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0723810 A	31-07-1996	DE 19501891 C	26-09-1996
		JP 8318159 A	03-12-1996
		US 5808136 A	15-09-1998
EP 0839793 A	06-05-1998	CA 2219966 A	04-05-1998
		CN 1184808 A	17-06-1998
		JP 10139727 A	26-05-1998
		NO 975057 A	05-05-1998
		NZ 329092 A	26-01-1998
		SG 63770 A	30-03-1999
		US 5990344 A	23-11-1999
EP 0672453 A	20-09-1995	US 5466652 A	14-11-1995
		US 5591688 A	07-01-1997
		BR 9500736 A	31-10-1995
		CA 2143042 A	23-08-1995
		CN 1112460 A	29-11-1995
		EP 0949000 A	13-10-1999
		FI 950819 A	23-08-1995
		JP 8038900 A	13-02-1996
		NO 950645 A	23-08-1995
		NZ 270546 A	20-12-1996
		SG 47363 A	17-04-1998
		ZA 9501441 A	21-08-1996
EP 0565952 A	20-10-1993	AT 142535 T	15-09-1996
		AU 3677993 A	14-10-1993
		BR 9301467 A	13-10-1993
		CA 2093610 A	09-10-1993
		DE 59303704 D	17-10-1996
		DK 565952 T	24-02-1997
		ES 2093874 T	01-01-1997
		FI 931556 A	09-10-1993
		JP 6007676 A	18-01-1994
		MX 9301994 A	30-06-1994
		NO 931319 A	11-10-1993
		NZ 247368 A	26-07-1995
		US 5422329 A	06-06-1995
		US 5476963 A	19-12-1995

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/02455

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 B01J23/58 C07C67/055

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 B01J C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 723 810 A (DEGUSSA) 31. Juli 1996 (1996-07-31) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-23
X	EP 0 839 793 A (BP CHEM INT LTD) 6. Mai 1998 (1998-05-06) in der Anmeldung erwähnt Seite 3, Zeile 10 -Seite 4, Zeile 18	1-23
X	EP 0 672 453 A (STANDARD OIL CO OHIO) 20. September 1995 (1995-09-20) das ganze Dokument	1-6, 8-11,23
	-/-	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

13. Juni 2000

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

20/06/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Zuurdeeg, B

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inter. Aktuelles Aktenzeichen

PCT/EP 00/02455

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 565 952 A (HOECHST AG) 20. Oktober 1993 (1993-10-20) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1-18 Beispiele 1-3	1-3, 5, 6, 8-11, 23

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/02455

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0723810 A	31-07-1996	DE 19501891 C	26-09-1996
		JP 8318159 A	03-12-1996
		US 5808136 A	15-09-1998
EP 0839793 A	06-05-1998	CA 2219966 A	04-05-1998
		CN 1184808 A	17-06-1998
		JP 10139727 A	26-05-1998
		NO 975057 A	05-05-1998
		NZ 329092 A	26-01-1998
		SG 63770 A	30-03-1999
		US 5990344 A	23-11-1999
EP 0672453 A	20-09-1995	US 5466652 A	14-11-1995
		US 5591688 A	07-01-1997
		BR 9500736 A	31-10-1995
		CA 2143042 A	23-08-1995
		CN 1112460 A	29-11-1995
		EP 0949000 A	13-10-1999
		FI 950819 A	23-08-1995
		JP 8038900 A	13-02-1996
		NO 950645 A	23-08-1995
		NZ 270546 A	20-12-1996
		SG 47363 A	17-04-1998
		ZA 9501441 A	21-08-1996
EP 0565952 A	20-10-1993	AT 142535 T	15-09-1996
		AU 3677993 A	14-10-1993
		BR 9301467 A	13-10-1993
		CA 2093610 A	09-10-1993
		DE 59303704 D	17-10-1996
		DK 565952 T	24-02-1997
		ES 2093874 T	01-01-1997
		FI 931556 A	09-10-1993
		JP 6007676 A	18-01-1994
		MX 9301994 A	30-06-1994
		NO 931319 A	11-10-1993
		NZ 247368 A	26-07-1995
		US 5422329 A	06-06-1995
		US 5476963 A	19-12-1995